

【物件名】

特開 2000-123874 号公報

【添付書類】

26  260

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-123874

(P 2000-123874A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01M 10/40		H01M 10/40	B 5G301
H01B 1/06		H01B 1/06	A 5H024
H01M 6/18		H01M 6/18	A 5H029

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全26頁)

(21) 出願番号	特願平10-295844	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成10年10月16日 (1998.10.16)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72) 発明者	高田 和典 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	100072431 弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質成型体、電極成型体および電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 高いイオン伝導性をはじめとする優れた電気化学特性および可撓性を有し加工性に優れる固体電解質成型体、優れた作動特を示す電気化学素子を構成する成型体および加工性に優れた電極成型体、ならびに安定して作動する電気化学素子を提供する。

【解決手段】 1,2-ビニル結合量が70%以上で、結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%よりなる高分子組成物を結着剤として含む固体電解質成型体、電極成型体、およびこれらの少なくともひとつを含む電気化学素子。

(2)

特開2000-123874

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%とからなる高分子組成物、および固体電解質を主体としてなることを特徴とする固体電解質成型体。

【請求項2】 固体電解質がリチウムイオン伝導性固体電解質である請求項1記載の固体電解質成型体。

【請求項3】 固体電解質が非晶質固体電解質である請求項1記載の固体電解質成型体。

【請求項4】 非晶質固体電解質がリチウムイオン伝導性の固体電解質である請求項3記載の固体電解質成型体。

【請求項5】 リチウムイオン伝導性の非晶質固体電解質が、硫化物を主体とする請求項4記載の固体電解質成型体。

【請求項6】 非晶質固体電解質がケイ素を含有する請求項5記載の固体電解質成型体。

【請求項7】 電子絶縁性の構造体を含む請求項1記載の固体電解質成型体。

【請求項8】 1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%とからなる高分子組成物、および電極活性物質を主体としてなることを特徴とする電極成型体。

【請求項9】 電極成型体が、リチウムイオン伝導性無機固体電解質を含む請求項8記載の電極成型体。

【請求項10】 リチウムイオン伝導性無機固体電解質が、硫化物を主体とした非晶質固体電解質である請求項9記載の電極成型体。

【請求項11】 電極成型体が構造体を含む請求項8記載の電極成型体。

【請求項12】 構造体が電子伝導性である請求項11記載の電極成型体。

【請求項13】 一对の電極と電解質層を具備する電気化学素子において、前記一对の電極と電解質層の少なくとも一つが、1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%とからなる高分子組成物を含有することを特徴とする電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学素子、ならびに該電気化学素子に用いられる固体電解質成型体、および電極成型体に関する。さらに詳しくは、電気化学素子を構成する電解質材料、電極材料に高分子組成物を添加することで、これら電気化学素子構成材料を保持した成型体ならびにこれら成型体を用いて構成した電気化学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】電池をはじめとする電気化学素子は、イ

オンの移動が生じる電解質層と、イオンの移動とともにイオンへの電子の授受が行われる電極層より構成される。これら電解質層と電極層に対し、高分子組成物は下記の目的で添加される。

【0003】(1) 電解質層への添加

一般に電解質は、溶媒に支持塩を溶解させた液体であり、この液体を格納する容器を必要とすることから、電気化学素子を小型化・薄型化することが困難である。この課題を解決するために、従来の液体電解質に代えて固体電解質を用いた全固体電気化学素子の研究が行われている。また、電気化学素子として特にリチウム電池は、リチウムの原子量が小さく、かつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として盛んに研究が行われ、現在ではポータブル機器の電源として広範囲に用いられるに至っている。そして、リチウム電池の汎用化につれて、含有活性物質量の増加による内部エネルギーの増加と、さらに電解質に用いられている可燃性物質である有機溶媒の含有量の増加により、電池の安全性に対する関心が近年クローズアップされてきている。リチウム電池の安全性を確保するための方法としては、有機溶媒電解質に代えて不燃性の物質である固体電解質を用いることが極めて有効である。そのため、リチウム電池には、上記の小型化・薄型化に加えて、高い安全性を確保するためにも固体電解質を用いることが重要である。このような電池に用いられるリチウムイオン伝導性の固体電解質としては、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、またはこれらの誘導体などが知られている。さらに、リチウムイオン伝導性を有する $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 等の硫化物の非晶質固体電解質や、これらのガラスに LiI などのハロゲン化リチウム、または Li_3PO_4 などのリチウム塩をドーブしたリチウムイオン伝導性固体電解質は、 $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上の高いイオン伝導性を示すことが知られている。これら無機の固体電解質に対して、有機物からなる高分子固体電解質は、リチウム塩と有機高分子化合物の溶液より溶媒を蒸発させることにより得られる。この高分子固体電解質は、無機の固体電解質に比べて薄膜化が容易であり、また得られる固体電解質薄膜も可撓性を有するなど加工性に富むものである。また近年、可撓性あるいはゴム弾性を有する固体電解質として、上記の高分子固体電解質に比べて極めて高濃度のリチウムイオン伝導性を有する無機塩と高分子化合物よりなる“polymer in salt”型と名付けられた新規な固体電解質の提案がC.A. Angellらによって提案されている(C.A. Angell, C. Liu, and E. Sanchez, Nature, vol. 532, (1993) 137)。液体電解質を用いた電気化学素子においても、電解質層にはセパレータとして通常多孔性の高分子組成物が用いられている。セパレータは、電極間の電子的な接触を機械的に防止するとともに、液体電解質を保持する保液性に優れ、電気化学素子の中にお

(3)

特開 2000-123874

3

いて、化学的に安定である必要がある。さらに電極と接触した状態で用いられることから、セバレータは電気化学的にも安定であることが要求される。

【0004】(2) 電極層への添加

電極は、電極活物質を成型し集電体に接合させることで構成される。電極活物質を単に加圧成型法により成型した場合には、電極活物質粒子間の凝集力は、主としてファンデルワールス力のみである。しかしながら、通常の電気化学素子においては、電解質として液体を用いているため、このように加圧成型法のみにより構成した電極成型体を液体電解質中に浸漬した場合には、液体分子が電極活物質粒子表面に吸着する。その結果、活物質粒子間の凝集力が低下し、電極成型体から電極活物質粒子が液体電解質中に脱落し、電極成型体の形状を保持することができない。そこで、電極の成型性を高めるために、電極成型体には結着剤として一般的に高分子組成物が加えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】電気化学素子の電解質層あるいは電極層へは、上記の目的で高分子組成物が添加されるが、これら従来の技術には下記の問題点がある。

【0006】(1) 電解質層への添加

上記の無機固体電解質は、セラミックあるいはガラスからなり、一般的に電池へ応用する際には、粉砕した固体電解質粉末を加圧成型したペレットとして用いられる。しかしながら、得られるペレットは、固く脆いものであるため、加工性に乏しく、電解質層の薄型化・大面積化が困難であるという問題点を有していた。一方、有機物からなる固体電解質は、そのイオン伝導度が室温で 10^{-4} S/cm以下の低いものであり、実用のリチウム電池用電解質としては不十分なものであった。この問題を解決するために、可塑剤を加えることによりイオン伝導性を高めた高分子固体電解質の提案もなされている。しかし、可塑剤は本来可燃性のものであり、可塑剤を加えることによりリチウムイオンの輸率が低下し、あるいはリチウム負極との反応性が低下するなどの問題が逆に発生する。そして、可塑剤の添加如何にかかわらず、これら有機固体電解質は、リチウム電池用の電解質としては十分な性能を有するものとは言えないものであった。また、上記の“polymer in salt”型の固体電解質の伝導度は、ほとんどが 10^{-4} S/cm以下の低いものであり、リチウム電池用の電解質として十分なイオン伝導度を有するものとはいえないものであった。また、無機塩として AlCl_3 ・ 1LiBr ・ 1LiClO_4 などの室温熔融塩（室温において液体状態である塩）を用いた場合、高いイオン伝導性を示すものの、電気化学的なアルミニウムの還元が生じやすく、リチウム電池用の電解質として適したものとはいえなかった。

【0007】(2) 電極層への添加

先に述べたように、電極成型体は電極活物質に結着剤と

4

して高分子組成物を混合して構成される。高分子化合物は一般的に電気絶縁性であり、イオンの移動を阻害しやすく、電極/電解質界面で生じる電気化学反応、さらには電極中のイオン拡散を阻害する。したがって、成型性を高めるため高分子化合物の混合比を高めた場合には電気化学素子の作動特性が低下しやすいという問題点があった。また、電極成型体は、つぎのようにして得られる。すなわち、電極活物質、結着材、および必要に応じて電極内の電子伝導性を高めるために加えられる電子伝導性物質の混合物を分散媒中で混合したスラリーを得る。ついで、このスラリーを集電体に充填あるいは塗布し、分散媒を蒸発させることにより電極成型体を得る。このスラリーの塗工性、充填性を高めるためには、結着剤として用いられる高分子組成物を用いる分散媒に可溶性であることが好ましい。電解質として固体電解質を用いた場合には、電極活物質粒子の電解質中への脱落は防止される。しかしながら、その際も電極成型体を単に電極活物質からなる加圧成型体とした場合、あるいは反応表面積を大きなものとするために電極活物質と固体電解質を混合した混合物の加圧成型体とした場合には、電極成型体は強く脆い加工性に乏しいものとなり、特に大面積を有する電気化学素子の作製が困難になるという問題を有していた。さらに電解質として固体電解質を用いた場合には、電極活物質との接触界面が、固体/固体の界面となるため、液体電解質を用いた場合に比べ電極活物質と電解質の接触面積が小さなものとなる。そのため、電極反応抵抗が大きなものとなる傾向にある。さらに成型性を高めるために電気絶縁性の高分子組成物を加えた場合、その傾向はさらに顕著になる。そのため、電極反応速度が低下しやすいという問題を有していた。電気化学素子の一例としてリチウム電池を挙げると、電極活物質として正極にリチウムコバルト酸化物 (Li_xCoO_2)、負極に黒鉛などが用いられる。これらは粉末として得られるため、先にも述べたように加圧成型されただけの電極成型体としてリチウム電池に用いると、電極構成粒子間に液体の電解質が浸入して電極が膨潤し、形状を保つことが困難であり、また電気的な接触も失われやすいという問題を有していた。さらに、 Li_xCoO_2 は、酸素、リチウム、コバルトの各々の三角格子が 0-Li-O-Co-O-Li-O の順で積み重なった構造を有しており、リチウムイオンは CoO_2 の層間に存在する。さらに、リチウムイオン伝導性の電解質中での電気化学的な酸化還元反応により、リチウムイオンが CoO_2 層間に入り出す。その結果、 CoO_2 層間の電気的な相互作用の大きさが変化し、層間に伸び縮みが生じ、電極に体積変化が生じる。そのため、充放電を繰り返すごとに電極を構成する粒子間の接合が失われやすく、充放電サイクルにともない容量が低下するなどの問題を有していた。以上、電極活物質として Li_xCoO_2 について説明した。また、リチウム電池用の活物質として従来用いられてきた物質あるいは今後の応用が期待

(4)

特開2000-123874

5

6

されている活物質としては、 Li_2NiO_2 、 Li_2MnO_2 、 MnO_2 などの遷移金属酸化物、 Li_2TiS_2 などの遷移金属二硫化物、あるいは黒鉛層間化合物、フッ化黒鉛などが挙げられる。これらの材料を用いた場合にも、同様の問題が生じる。電解質として固体電解質を用いた場合には、先にも述べたように固体電解質と電極活物質間の接触面積が小さなものとなる傾向にある。そのため、電池の充放電にともなう電極活物質の体積変化が生じた場合には、活物質と電解質間の接合がより失われやすい。さらには、電池材料のすべてが堅い固体で構成される結果、充放電の際には電極活物質の体積変化を吸収する弾性体が電池内部に存在しないため、電池サイズの変化や、これにともない、電池封止部の封止不良などが生じるおそれがある。

【0008】本発明の目的は、以上の問題を解決し、高いイオン伝導性をはじめとする優れた電気化学特性を示し、さらに可撓性を有し加工性に優れた固体電解質成型体を提供することである。本発明のもう一つの目的は、優れた作動特性を示す電気化学素子を構成することができ、成型性、加工性に優れた電極成型体を提供することである。本発明のさらなる目的は、これらの電気化学素子の作動中における電極活物質の体積変化に起因する問題を解決し、安定して作動する電気化学素子を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質成型体は、1,2-ビニル結合含量が70%以上で、結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%よりなる高分子組成物、および固体電解質よりなる。また、本発明の電極成型体は、電極活物質、および前記の高分子組成物より構成される。本発明の電気化学素子は、一対の電極と電解質層を具備し、前記一対の電極と電解質層の少なくとも一つを、前記の高分子組成物を含有する構成とする。本発明の高分子組成物の主たる成分の一つである1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンは、ポリマー主鎖中に結晶性のシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンブロックと無定型でゴム状の1,2-ポリブタジエンブロックを有する直鎖または分岐状の多重ブロック共重合体（以下、1,2-ポリブタジエン共重合体という）である。また、高分子組成物のもう一つの成分である極性ゴムは、極性基としてシアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン化アルキル基などを含有する極性基含有ゴム（以下、「極性ゴム」という）であり、単独または2種以上を組み合わせて使用できる。ここで、固体電解質として、リチウムイオン伝導性固体電解質を用いる。また、固体電解質として、非晶質固体電解質を用いる。またさらに、リチウムイオン非晶質固体電解質としては、硫化物を主体とするものを用い、特にケイ素を含有するものを用いる。また、固体電解質成型体は、

電子絶縁性の構造体を含むことができる。リチウムイオン伝導性無機固体電解質を含むことが好ましい。リチウムイオン伝導性無機固体電解質としては、硫化物を主体とした非晶質のものが好適に用いられる。また、電極成型体は構造体を含むことが好ましく、構造体は電子伝導性のものがより好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らは、結着剤の役割を果たす高分子組成物として、1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%とからなる高分子組成物を用いることにより、無機固体電解質粒子間、電極活物質粒子間、電極活物質/電解質界面などの電気化学素子を構成する物質の間でのイオンの移動を容易にし、固体電解質成型体、電極成型体などに高い成型性と可撓性を付与し、加工性を高めることができることを見出し、本発明を完成した。例えば、無機の固体電解質に可撓性を付与するために、高分子組成物を混合すると、無機固体電解質粒子の表面は、絶縁性の高分子組成物に覆われた状態となる。その結果、固体電解質粒子間のイオン伝導が阻害され、得られるイオン伝導性無機固体電解質と高分子組成物の複合体のイオン伝導度は低いものとなる。しかしながら、高分子組成物として本発明による1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%とからなる高分子組成物を用いることにより、イオン伝導性を大きく損なうことなく、固体電解質粒子間の結着性を高め、固体電解質の成型体に可撓性を付与することができる。

【0011】まず本発明の第1の実施の形態である固体電解質成型体について説明する。本発明の固体電解質成型体は、1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%とからなる高分子組成物、および固体電解質を主体としてなることを特徴とする固体電解質成型体である。本発明の高分子組成物を構成する一成分である1,2-ビニル結合含量70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンは、ポリマー主鎖中のハードセグメントを形成する結晶性のシンジオタクチック1,2-ポリブタジエン単位と、ソフトセグメントを形成する無定型1,2-ポリブタジエン単位とを有する多重ブロック共重合体からなり、重合条件を変えることで結晶化度、融点、ガラス転移温度などの異なる1,2-ポリブタジエン共重合体を得られる。

【0012】本発明における1,2-ポリブタジエンは、5~50%の結晶化度を有する。固体電解質および電極活物質粒子間の結束を保持する凝集力が高く、少ない添加量で固体電解質成型体、電極成型体などに高い成型性と可撓性を付与することができる。5~50%の結晶化度のものを用いることとしたのは、5%未満では1,2-ポリブタジエン共重合体の凝集力が低下し、固体電解質への添加量が

(5)

特開2000-123874

7

少ない範囲では高い成形性を得ることができず、また50%を超えると硬度が上昇し、可撓性が損なわれるからである。さらには、結晶化度が大きくなるにつれて引張強さが増加するが、結晶化度が40%を超えると伸びが急激に低下する傾向にあるという点から、結晶化度が14~40%のものをを用いるのが好ましい。また、前記1,2-ポリブタジエンの1,2-ビニル結合含量は、適度な結晶性を有する1,2-ポリブタジエンを得るという点から、70%以上であればよいが、優れた引張特性、反発弾性、圧縮永久ひずみ特性を有する1,2-ポリブタジエンを得るという点から、90~98%であるのが好ましい。1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンは、既知の手法により製造することができる。例えば、特開昭44-32426号公報に開示されている方法により製造することができる。

【0013】本発明の高分子組成体を構成するもう一つの成分である極性ゴムは、耐熱性または低温特性を改善するためのものである。具体的には、極性基として、例えばシアノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基などを有するゴムのことをいう。このような極性ゴムとしては、高極性のものを用いることが好ましく、その具体例としては、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリルゴム、エチレンアクリルゴム、エビクロルヒドリンゴム、エビクロルヒドリン-オキシドゴム、クロロブレンゴム、フッ化ビニリデン系ゴム、またはこれらの変性物などを挙げることができる。これらは、それぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で2種以上を組み合わせて用いることができる。なお、変性物とは、上記極性ゴムの他の官能基を導入したゴムであり、例えばアクリロニトリルブタジエンゴムに第三成分として、アクリル酸またはメタクリル酸などを三元共重合し、側鎖にカルボニル基を導入したカルボキシル化アクリロニトリルブタジエンゴムなどが挙げられる。これらの中では、アクリロニトリルブタジエンゴムまたはその変性物が、ガラス転移温度を低温化することによる低温特性改善に効果がある点、および1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンとの相溶性が良好な点で好ましい。また、アクリロニトリルブタジエンゴムの場合、結合アクリロニトリル量としては20~55%のものが好ましい。これは、結合アクリロニトリル量（アクリロニトリルに由来する構造単位の含有割合をモル分率で示すもの）が小さくなるとガラス転移温度が低下し、20%未満の場合には、固体電解質成型体または電極成型体の可撓性が低下するからである。一方、55%以下としたのは、55%を超える場合には、低温時の力学特性が低下するからである。エチレンアクリルゴムは耐熱性の改善に効果がある点、および1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンとの相溶性が良好な点で好ましい。

8

【0014】本発明の高分子組成物における1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンと極性ゴムとの割合は、重量比で、1,2-ポリブタジエン：極性ゴムが50:50~100:0が好ましい。上記1,2-ポリブタジエンの割合が50重量%未満である場合には、固体電解質または電極活性物質粒子間の結束を保持する凝集力と可撓性が低下するからである。さらには、高温時の凝集力低下、または低温時の可とう性低下を防ぐという点から1,2-ポリブタジエン：極性ゴムが60:40~90:10であるのが特に好ましい。

【0015】本発明の高分子組成物を得る方法としては、例えば1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンおよび極性ゴムをそれぞれの溶剤に溶解させ混合して得る方法、あるいは1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンのペレットと極性ゴムのクラムとを所定の比で混合し共通溶剤で溶解させて得る方法などが挙げられる。1,2-ポリブタジエン溶液および極性ゴム溶液における1,2-ポリブタジエンおよび極性ゴムそれぞれの濃度は、高分子組成物と固体電解質または電極活性物質との混合分散性の良好なスラリーを作製するという点から、例えば0.5~20重量%であればよい。上記1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンまたは極性ゴムを溶解するための溶媒としては、例えばジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、N-メチル-2-ピロリドン、メタクレゾール、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどを用いることができる。また、本発明の高分子組成物を製造する際に、1,2-ポリブタジエン溶液および/または極性ゴムにパーオキサイドなどの架橋剤を添加することができ、これにより、例えば固体電解質成型体または後述する電極成型体を形成する際し、加熱処理により架橋構造を有する高分子組成物を得ることができる。

【0016】次に固体電解質について説明する。室温で 10^{-4} S/cm以上のイオン伝導性を示す固体電解質としては、これまで、銅イオン伝導性、銀イオン伝導性、プロトン伝導性、フッ化物イオン伝導性のものなどが見いだされている。なかでもリチウムイオン伝導性の固体電解質は、全固体リチウム電池用の電解質として注目されている。しかしながら、高電圧を発生するリチウム電池には、強い酸化力を示す正極と、強い還元力を示す負極を備えている。そのため、電解質層に添加された高分子組成物が、イオンの移動を妨げず、高い結着性を示す特性を示したとしても、これら正極あるいは負極との接触により変質する可能性がある。本発明による1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%からなる高分子組成物は、このような酸化還元反応に対しても安定であ

(6)

特開 2000-123874

9

10

るため、リチウムイオン伝導性の固体電解質とともに固体電解質成型体を構成した際に、最もその効果が大きい。

【0017】リチウムイオン伝導性の固体電解質は、 $\text{Li}_x\text{Sc}_y\text{Ti}_{1-x-y}(\text{PO}_4)_z$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ などの結晶質のもの、 $\text{Li}_x\text{S-SiS}_3$ などの非晶質のものに大別される。結晶質のものはイオン伝導性に異方性があるものが多く、イオンは結晶構造によって決定される特定の経路を移動する。そのため、高いイオン伝導性を実現するためには成型体を焼結し、固体電解質粒子間でイオン伝導経路を接続する必要がしばしば生じる。それに対して非晶質固体電解質のイオン伝導性は等方的で、粒子間のイオン伝導経路は加圧成型法により容易に接続することができる。そのため、電気化学素子を製造するにあたりその工程を簡略化することを目的とした固体電解質成型体においては非晶質の固体電解質を用いることが好ましい。

【0018】また、リチウムイオン伝導性の非晶質固体電解質には、 $\text{Li}_x\text{S-SiS}_3$ などの硫化物を主体とするもの、 $\text{Li}_x\text{O-SiO}_2$ などの酸化物を主体とするものがある。硫化物を主体とするものは、水分などの反応性が高く、高分子組成物と複合化する際にも非極性の溶媒を用いる必要などがある。本発明における1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%からなる高分子組成物は、非極性の溶媒に可溶であり、硫化物を主体としたリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質の特性を損なうことなく複合化することが可能である。

【0019】また、リチウムイオン伝導性無機固体電解質としては、高いイオン伝導性と広い電位窓を有するものが好ましく、これら特性を兼ね備えたものとして、硫化物を主体とした非晶質のものが特に好ましい。また、非晶質構造を安定させるために、この硫化物固体電解質中の硫黄を一部酸素により置換したオキソ硫化物、またイオン伝導性をさらに向上させるために、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオンを含むものも用いることができる。硫化物を主体としたリチウムイオン伝導性の非晶質無機固体電解質としては、硫化リチウムおよび硫化ケイ素を出発材料とした場合、出発材料の蒸気圧が低いものとなり、固体電解質合成時の出発材料の蒸散を抑えることができる。そのため、固体電解質の合成法を簡便なものとすることができるから、リチウムイオン伝導性非晶質化合物としては、ケイ素を含有するものが特に好ましく用いられる。本発明の固体電解質成型体における前記高分子組成物（固形分）と固体電解質との配合割合としては、重量比で、前記高分子組成物：固体電解質が0.2:99.8~30:70であればよい。また、特にイオン伝導性に優れた固体電解質成型体を得るという点から0.4:99.6~5:95であるのが好ましい。また、本発明の固体電解質成型体は、電子絶縁性の構造体を加えることで、さらにリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の機械的強

度を高めることができる。電子絶縁性の構造体の具体例としては、織布、不織布、多孔性フィルム等を挙げることができる。本発明の固体電解質成型体の形状としては、フィルム状、シート状、厚膜状、フレーク状などがあげられる。製造方法としては、固体電解質粉末に1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%とからなる高分子組成物の溶液を加え、ペイントコンディショナー等で混合分散を行い、上記高分子組成物の溶液中に固体電解質粉末の分散したスラリーを得る。次いでスラリーを離型性のある基材上に塗工してフィルム状の固体電解質成型体を得ることができる。本発明による固体電解質成型体には、高分子組成物および固体電解質のほか他に成分を含むことができる。たとえば、構造体を含んだ成型体とすることで機械的強度を増大させることができる。このような実施の形態として、前記スラリーを織布等の電子絶縁性の構造体に塗布ないしは含浸させてシート状の固体電解質成型体を得ることができる。また、その他の構造体として、電気化学素子を構成する際の圧接過程における機械的強度を向上させるためにアルミナ粉末等の電子絶縁性粉末を加えてもよい。

【0020】本発明による1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%からなる高分子組成物は、他の粒子と複合化した際にイオンの移動を妨げることなく、粒子間の結着性を良好なものとし、加工性の高い成型体を得ることができる。

【0021】次に、本発明の第二の実施の形態について説明する。本発明の第二の実施の形態は、1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%からなる高分子組成物、および電極活性物質を主体としてなることを特徴とする電極成型体に関する。ここで用いる高分子組成物は、前記第一の実施の形態で用いたものと同じでよい。電気化学素子に用いられる電極では、電極活性物質と電解質の間でイオンのやりとりが行われる。電極には、先に述べたようにイオンの動きを妨げることなく高い成型性を付与する必要があるため、本発明による1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%からなる高分子組成物を用いることで、これらの要請を満足することのできる電極成型体を構成することができる。さらに電解質として固体電解質を用いた場合には、成型性を高めるために結着材を加えると先に述べたように特に電極反応速度が低下しやすいという問題を有しており、結着材として1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエン50~100重量%と極性ゴム0~50重量%からなる高分子組成物を用いる効果が特に大きい。その場合、電極成型体は、電極活性物質あるいは電極活性物質と固体電解質を含有し、用いられる固体電解質はリチ

(7)

特開 2000-123874

11

ウムイオン伝導性のものである。さらに、リチウムイオン伝導性固体電解質としては、非晶質のものがイオン伝導経路に異方性がないことから、電極活物質と電解質間のイオン伝導経路の接続が容易となる。非晶質のリチウムイオン伝導性固体電解質としては、硫化物を主体としたものが高いイオン伝導性と広い電位窓を示すことから、特に好ましく用いられる。

【0022】電極活物質としては、固体電解質の可動イオンが電極反応の反応イオン種として作用するものであればよく、固体電解質がリチウムイオン伝導性のものである場合には、例えば MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物ならびに LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有遷移金属酸化物、さらには Tl_2S 、 MoS_2 、 FeS_2 などの遷移金属硫化物ならびにリチウム含有遷移金属硫化物、あるいは黒鉛ならびにリチウム含有の黒鉛層間化合物、リチウム含有合金などがあげられる。これらのなかでも、高エネルギー密度の電池となるという点から、正極に用いる電極活物質としては貴な電位を示すリチウム含有遷移金属酸化物、負極に用いる電極活物質としては黒鉛層間化合物を用いるのが好ましい。本発明の電極成型体における前記高分子組成物（固形分）と電極活物質との配合割合としては、重量比で、前記高分子組成物（固形分）：電極活物質が0.2：99.8～30：70であればよく、さらに高い成型性と電極反応活性を示す範囲として重量比が、0.4：99.6～5：95であるのが好ましい。また、前記リチウムイオン伝導性無機固体電解質を添加する場合の量としては、電極活物質に対して重量比で20%以下であればよい。また、電極成型体に構造体を加えることで、さらに電極成型体の機械的強度を高めることができ、特に構造体としては電極内部の電子伝導性を高いものとするところから、電子伝導性物質よりなる構造体が特に好ましく用いられる。ここで、用いることのできる電子伝導性物質よりなる構造体の例としては、ステンレス鋼やチタン、銅などの金属メッシュなどがある。このような本発明の電極成型体の形状及び製造方法としては、前述の固体電解質成型体と同様でよい。

【0023】本発明に使用される1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5～50%の1,2-ポリブタジエンは、結晶性のシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンブロックとともに、無定型1,2-ポリブタジエンによるゴム状ブロックを有する。無定型1,2-ポリブタジエンによるゴム状ブロックは大きな自由体積を持つことから、電気化学素子の作動中における電極活物質の体積変化を吸収することができる。また、結晶性のシンジオタクチック1,2-ポリブタジエンブロックが電気化学素子の構成粒子間に強い結着性と可塑性を与える。さらに、本発明に使用される極性ゴムの極性基が電子伝導性物質よりなる構造体界面への高い接着性を与えることから、活物質の体積変化による粒子間の接合性の低下や活物質粒子/電子伝導性構造体界面の接合性の低下に起因する問題を解決し、

12

安定して作動する電気化学素子を得ることができる。すなわち、本発明の第三の実施の形態は、一対の電極と電解質層を具備する電気化学素子において、前記一対の電極と電解質層の少なくとも一つが、1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5～50%の1,2-ポリブタジエン50～100重量%と極性ゴム0～50重量%からなる高分子組成物を含有することを特徴とする電気化学素子に関する。ここで用いる高分子組成物は前述したものと同じでよく、また、そのほかの構成要素としては、従来のものと同じでよい。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。以下に説明するリチウムイオン伝導性無機固体電解質の合成ならびにそのイオン伝導度測定は、すべて乾燥アルゴン雰囲気下で行った。まず、1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5～50%の1,2-ポリブタジエンの製造例を説明する。また、表1に1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5～50%の1,2-ポリブタジエンの構造と特性を示す。なお、結晶化度は、法により測定した。

【0025】《製造例1：1,2-ポリブタジエン共重合体（R-1）の製造》内容積100mlの耐圧ガラス瓶を空素置換した後、臭化コバルト（II）ビスフェニルホスフィン錯体の0.01mol/l二塩化メチレン溶液2mlを加えた。次にジエチルキサントゲンジスルフィドの0.01mol/l二塩化メチレン溶液2ml、二塩化メチレン45ml、 H_2O の0.0437mol/l二塩化メチレン溶液8.2ml、1,3-ブタジエン6g、トリイソブチルアルミニウムの0.2mol/l二塩化メチレン溶液3mlをこの順序で加え、30℃で1.0時間の重合反応を行った。反応終了後、反応生成物を、老化防止剤を含む大量のメタノールに加えてポリマーを析出させ、粉末状のポリマーを得た。この粉末ポリマーをメタノールで十分洗浄した後、40℃で16時間減圧乾燥し、1,2-ポリブタジエン共重合体（R-1）を得た。

《製造例2～4：1,2-ポリブタジエン共重合体（R-2）～（R-4）の製造》表1に示すような各1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5～50%の1,2-ポリブタジエンになるように、モノマー量、触媒量、重合温度、重合時間などを変化させて、1,2-ポリブタジエン共重合体（R-2）～（R-4）を得た。

《製造例5：1,2-ポリブタジエン共重合体と極性ゴムの高分子組成物の製造》1,2-ポリブタジエン共重合体（R-2）あるいは（R-3）と極性ゴムのアクリロニトリルブタジエンゴム（JSR社製、商品名：N250S、結合アクリロニトリル量：20%）、およびエチレンアクリルゴム（昭電デュボン社製、商品名：VAMACG）を用い、下記の表2の配合処方にしたがって、1,2-ポリブタジエンおよび極性ゴムをトルエンに溶解することにより、エラストマーの濃度が3重量%の高分子組成物を得た。

【0026】

(8)

特開 2000-123874

13

14

【表1】

試料番号	R-1	R-2	R-3	R-4
1,2-ビニル結合量 (%)	90	92	93	96
結晶化度 (%)	17	25	29	35
syn-PBD (%)	51	66	70	77
融点 (°C)	78	80	90	110
T _g (低温) (°C)	-30	-25	-23	-20
MFI(150°C, 2.16kg)	3	3	3	3
分子量 (×10 ⁴)	18	19	19	20

syn-PBD: シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン

MFI: マルト・フロー・インデックス

【0027】

【表2】

実施例	1,2-ポリブタジエン		極性基含有ゴム			
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量
実施例 4 2	R-3	100	-	0		
実施例 4 2	R-3	90	K250S	10		
実施例 4 2	R-3	80	K250S	20		
実施例 4 2	R-3	70	K250S	30		
実施例 4 3	R-2	100	-	0		
実施例 4 3	R-2	90	YAMAC G	10		
実施例 4 3	R-2	80	YAMAC G	20		
実施例 4 3	R-2	70	YAMAC G	30		
実施例 4 4	R-3	100	-			
実施例 4 4	R-3	80	N250S	0		0
実施例 4 4	R-3	80	N250S	20	YAMAC G	0
実施例 4 4	R-3	80	N250S	15	YAMAC G	5
実施例 4 4	R-3	80	N250S	10	YAMAC G	10
実施例 4 4	R-3	80	N250S	5	YAMAC G	15
実施例 4 4	R-3	80	N250S	0	YAMAC G	20

【0028】《実施例1》固体電解質として0.6Li₂S-0.4SiS₂で表されるリチウムイオン伝導性の硫化物ガラスを、また1,2-ポリブタジエン共重合体(R-1)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその詳細を示す。まず、固体電解質として、以下の方法で0.6Li₂S-0.4SiS₂で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を合成した。硫化リチウム(Li₂S)と硫化ケイ素(SiS₂)をモル比で0.6:0.4の割合で混合し、その混合物をガラス状カーボンの坩堝中に入れた。その坩堝を縦型炉中に入れ、アルゴン気流中で950℃まで加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間加熱の後、坩堝を液体窒素中に落として急冷し、0.6Li₂S-0.4SiS₂で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を得た。このようにして得たリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質と1,2-ポリブタジエン共重合体(R-1)より、下記の方法でリチウムイオン伝導性固体電解

合で混合し、その混合物をガラス状カーボンの坩堝中に入れた。その坩堝を縦型炉中に入れ、アルゴン気流中で950℃まで加熱し、混合物を熔融状態とした。2時間加熱の後、坩堝を液体窒素中に落として急冷し、0.6Li₂S-0.4SiS₂で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を得た。このようにして得たリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質と1,2-ポリブタジエン共重合体(R-1)より、下記の方法でリチウムイオン伝導性固体電解

(9)

特開 2000-123874

15

質成型体を得た。まず、上記で得た固体電解質を350メッシュ以下に粉砕した。この固体電解質粉末に(R-1)のトルエン溶液を加え、十分に混練し、スラリー状とした。なお混練時の混合比は、共重合体(R-1)の固形分と固体電解質粉末の重量比が2:98となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度は、以下に述べる交流インピーダンス法により測定した。まず、上記で得たリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のシートを10mmφの円盤状に切り抜いた。この円盤の両面に10mmφの白金板を圧接しインピーダンス測定用の電極とし、イオン伝導度測定セルを構成した。交流インピーダンスは、ベクトルインピーダンスアナライザにより、10mVの交流電圧を印加し測定した。その結果、得られたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度は、 2.6×10^{-4} S/cmであった。また、比較例として、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えず固体電解質粉末を加圧成形し、そのイオン伝導度を同様に測定したところ、そのイオン伝導度は 4.5×10^{-4} S/cmであった。つぎに、このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の加工性の評価として、その可撓性を調べるために、折り曲げ試験を行った。折り曲げ試験は、このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を50mmφのスレンレス鋼棒に巻き付け、成型体の状態を目視した。その結果、本実施例におけるリチウムイオン伝導性固体電解質成型体は、折り曲げ試験によっても、外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0029】《実施例2》1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例1で用いた(R-1)に代えて、(R-2)を用いた以外は実施例1と同様の方法で、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様にして測定したところ、そのイオン伝導度は 2.9×10^{-4} S/cmであった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験によっても外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0030】《実施例3》1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例1で用いた(R-1)に代えて、(R-3)を用いた以外は実施例1と同様の方法で、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様にして測定したところ、そのイオン伝導度は 3.6×10^{-4} S/cmであった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0031】《実施例4》1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例1で用いた(R-1)に代えて、(R-4

18

を用いた以外は実施例1と同様の方法で、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様にして測定したところ、そのイオン伝導度は 2.6×10^{-4} S/cmであった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0032】《実施例5》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例3と同様に(R-3)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。まず、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、以下の方法で $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を合成した。最初に、非晶質固体電解質を合成するためのガラス母材を合成した。硫化リチウム(Li_2S)と硫化ケイ素(SiS_2)をモル比で0.64:0.36に混合し、この混合物をガラス状カーボン坩堝中に入れ、模型炉中950℃で溶融した。その後、融液を双ローラーで急冷し $0.64\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を得た。この非晶質固体電解質をガラス母材とし、粉砕後 $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ の組成となるようにリン酸リチウムを混合した。この混合物を上記と同様の方法で加熱・急冷し、 $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性の非晶質固体電解質を得た。 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用い、1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例3で用いた(R-3)を用いた以外は、実施例1と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様の方法で測定したところ、 5.6×10^{-4} S/cmであった。また比較例として、固体電解質粉末単独のイオン伝導度も実施例1と同様の方法で測定したところ 7.8×10^{-4} S/cmであった。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0033】《実施例6》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.05\text{Li}_2\text{O}-0.60\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例3と同様に(R-3)をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。 $0.05\text{Li}_2\text{O}-0.60\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質は、リン酸リチウムに代えて酸化リチウムを用いた以外は、実施例5と同様の方法で合成した。このようにして得たリチウムイオン伝導性固体電解質を用い、1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例3で用いた(R-3)を用いた以外は、実施例1と同様の方法

(10)

特開 2000-123874

17

でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、 $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また比較例として、固体電解質粉末単独のイオン伝導度も実施例 1 と同様の方法で測定したところ $6.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0034】《実施例 7》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.30\text{LiI}-0.35\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また 1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例 1 と同様に (R-1) をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。先ず、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、以下の方法で $0.30\text{LiI}-0.35\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を合成した。最初に、出発物質の混合比を変えた以外は実施例 1 と同様の方法で $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を得た。この非晶質固体電解質をガラス母材とし、粉砕後 $0.30\text{LiI}-0.35\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ の組成となるようにヨウ化リチウムを混合した。この混合物を再度同様の方法で加熱・急冷し、 $0.30\text{LiI}-0.35\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を得た。 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、 $3.7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また比較例として、固体電解質粉末単独のイオン伝導度も実施例 1 と同様の方法で測定したところ $7.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験に対しても外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0035】《実施例 8》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{P}_2\text{S}_5$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また 1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例 1 と同様に (R-1) をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。先ず、固体電解質の原材料として、硫化リチウム (Li_2S) と硫化磷 (P_2S_5) をモル比で $0.5:0.5$ の割合で混合した。この混合物を石英管中に封入し、 900°C で溶融の後、石英管を水中に落とし込み急冷し、 $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{P}_2\text{S}_5$ で表される非晶質固体電解質を得た。 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体、なら

18

びに比較例である固体電解質粉末のイオン伝導度を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えた固体電解質成型体のイオン伝導度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、固体電解質単独の $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に対する低下は $1/2$ 以内におさまっていた。また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験に対しても外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。

【0036】《実施例 9》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{B}_2\text{S}_3$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また 1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例 1 と同様に (R-1) をそれぞれ用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を構成した。以下にその詳細を示す。先ず、固体電解質の原材料として、硫化リチウム (Li_2S) と硫化ホウ素 (B_2S_3) をモル比で $0.6:0.4$ の割合で混合したものを用いた以外は実施例 8 と同様の方法で $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{B}_2\text{S}_3$ で表される非晶質固体電解質を得た。 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{B}_2\text{S}_3$ で表される固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体、ならびに比較例である固体電解質粉末のイオン伝導度を実施例 1 と同様の方法で測定したところ、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えた固体電解質成型体のイオン伝導度は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であり、固体電解質単独の $1.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に対する低下は $1/2$ 以内におさまっていた。また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験でも外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。以上のように、実施例 1~9 から、本発明によると高いリチウムイオン伝導性を有し、加工性に優れたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体が得られることがわかった。

【0037】《実施例 10》リチウムイオン無機固体電解質として実施例 1 と同様に $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、また 1,2-ポリブタジエン共重合体として (R-3) を用い、リチウムイオン無機固体電解質と 1,2-ポリブタジエン共重合体の組成比を変えた種々のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその詳細を示す。(R-3) と実施例 1 で得たリチウムイオン伝導性無機固体電解質より、実施例 1 と同様の方法で組成比を変量したリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。表 3 に組成比を変えた場合のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の組成比とイオン伝導度の関係をに示す。さらに表 3 には折り曲げ試験の結果も示す。

【0038】

【表 3】

(11)

特開 2000-123874

19	20				
1,2-ポリブタジエン 共重合体 (R-3) 比率(wt%)	0.4	1.0	2.0	3.5	5.0
リチウムイオン 伝導性固体電解質 比率(wt%)	99.5	99.0	98.0	96.5	95.0
イオン伝導度 ($\times 10^{-4}$ S/cm)	4.1	3.8	3.4	2.8	2.0
折り曲げ試験	良好	良好	良好	良好	良好
注			実施例 3		

【0039】この結果より、1,2-ポリブタジエン共重合体を用いることで、少量の添加量でも可撓性に優れ、同時にイオン伝導度も高いリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得られることがわかる。さらに、1,2-ポリブタジエン共重合体は比較的多量の添加量でもイオン伝導度の低下は小さい特徴も有する。

【0040】《実施例 11》リチウムイオン無機固体電解質として実施例 5 で得た $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、また 1,2-ポリブタジエン共重合体として (R-3) をそれぞれ用い、さらに電子絶縁性の構造体としてポリエチレンメッシュを用い、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。なお、(R-3) の固相分と固体電解質の組成比は重量比で 2 : 98 とした。その詳細を以下に示す。固体電解質と 1,2-ポリブタジエン共重合体を含むスラリーは、実施例 1 と同様の方法で得た。続いてこのスラリーをドクターブレード法により、開口率 70% のポリエチレンメッシュの開口部に充填した。その後、40℃ の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥し、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。このリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例 1 と同様にして測定したところ、そのイオン伝導度は 3.1×10^{-4} S/cm であった。また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験では外観上は異常がみられず、さらに 5mmφ のステンレス鋼棒を用いた折り曲げ試験でも異常はみられず、本実施例によるリチウムイオン伝導性がより高い可撓性を有していることがわかった。

【0041】《実施例 12》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例 11 で用いた $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ に代えて実施例 1 で得た $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表されるリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質を、また 1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例 11 で用いた (R-3) に代えて (R-1) をそれぞれ用い、電子絶縁性構造体として実施例 11 で用いたポリエチレン

メッシュに代えてガラス繊維のメッシュを用いた以外は、実施例 11 と同様の方法でリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を作成した。なお、(R-1) の固相分と固体電解質の組成比は重量比で 2 : 98 とした。その結果得られたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例 1 と同様にして測定したところ、そのイオン伝導度は 2.4×10^{-4} S/cm であった。また、実施例 1 と同様の方法で行った折り曲げ試験では外観上は異常がみられず、さらに 5mmφ のステンレス鋼棒を用いた折り曲げ試験でも異常はみられず、本実施例によるリチウムイオン伝導性固体電解質成型体がより高い可撓性を有していることがわかった。以上のように、実施例 11 及び 12 からリチウムイオン伝導性無機固体電解質、1,2-ポリブタジエン共重合体、さらに電子絶縁性の構造体を用いる本発明によると、特に高い加工性を有し、高いリチウムイオン伝導性を有したリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得られることがわかった。

【0042】《比較例 1》比較例として結晶性のブロック構造を有さないスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体 (SHELL 製、商品名 KRATON G1652) を用い、リチウムイオン無機固体電解質として実施例 1 と同様に $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を用い、リチウムイオン無機固体電解質と SEBS の組成比を変えた種々のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。なお、共重合体と固体電解質の組成比は重量比で 2 : 98 とした。以下にその詳細を示す。SEBS と実施例 1 で得たリチウムイオン伝導性無機固体電解質より、実施例 1 と同様の方法で組成比を変えたリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。表 4 に組成比を変えた場合のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の組成比とイオン伝導度の関係を示す。さらに表 4 には折り曲げ試験の結果も示す。

【0043】

【表 4】

(12)

特願 2000-123874

21

22

SEBS 共重合体 比率(wt%)	0.4	1.0	2.0	3.5	5.0
リチウムイオン 伝導性固体電解質 比率(wt%)	99.6	99.0	98.0	96.5	95.0
イオン伝導度 ($\times 10^{-4}$ S/cm)	—	—	—	0.9	0.5
折り曲げ試験	成型体と して回収 不可	成型体と して回収 不可	成型体と して回収 不可	ひび割れ 発生	良好
注	成型体として回収不可のため 伝導度測定不可				

【0044】《比較例2》比較例としてスチレン重量%およびブタジエン95重量%を重合してなり、ブタジエンの1,2-ビニル結合含量が80%であるスチレン-ブタジエンランダム共重合体を水素添加して得られる共重合体（以下、H-SBRで表す）を用い、リチウムイオン無機固体電解質として実施例1と同様に0.6Li₂S-0.4SiS₂で表される非晶質固体電解質を用い、リチウムイオン無機固体電解質とH-SBRの組成比を変えた種々のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。以下にその

20 詳細を示す。H-SBRと実施例1で得たリチウムイオン伝導性無機固体電解質より、実施例1と同様の方法で組成比を変量したリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得た。表5に組成比を変えた場合のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体の組成比とイオン伝導度の関係を示す。さらに表5には折り曲げ試験の結果も示す。

【0045】

【表5】

H-SBR 比率(wt%)	0.4	1.0	2.0	3.5	5.0
リチウムイオン 伝導性固体電解質 比率(wt%)	99.6	99.0	98.0	96.5	95.0
イオン伝導度 ($\times 10^{-4}$ S/cm)	—	—	—	—	0.4
折り曲げ試験	成型体と して回収 不可	成型体と して回収 不可	成型体と して回収 不可	成型体と して回収 不可	良好
注	成型体として回収不可のため 伝導度測定不可				

【0046】以上の実施例と比較例の比較により、結晶性ブロックを有する本発明の1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンが加工性が良好で可撓性に富み、高イオン伝導性のリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を得る上で好適な材料である

ことが判る。

【0047】《実施例13》本実施例においては、プロトン伝導性の固体電解質としてリン酸をドーブしたシリカゲル、1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンとして(R-1)を用い、ブ

(13)

特開 2000-123874

23

24

ロトン伝導性固体電解質成型体を作製した実施例について説明を行う。まず、リン酸をドーブしたシリカゲルを以下の方法により合成した。シリカゲルを合成するための出発物質としては、テトラエトキシシラン (TEOS) を用い、エタノール中で希釈した。この時、TEOSとエタノールの混合比はモル比で1:4となるようにした。この溶液にさらに純水をTEOSに対してモル比で8、3.6wt%塩酸水溶液をHClがTEOSに対してモル比で0.01、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートと同じく0.01となるように加え、5分間攪拌した。その後、85wt%リン酸水溶液をTEOS:H₂PO₄=1:0.5となるよう加え、密閉容器中で3時間攪拌した。最後に5時間ゲル化し、150℃で2時間加熱しリン酸をドーブしたシリカゲルを得た。以上のようにして得たリン酸をドーブしたシリカゲルを粉砕し、(R-1)のトルエン溶液中で攪拌した。ただし、プロトン伝導性の固体電解質と(R-1)共重合体の固形分の比が重量比で19:1となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、プロトン伝導性固体電解質成型体を得た。このようにして得たプロトン伝導性固体電解質成型体のイオン伝導度を実施例1と同様の交流インピーダンス法により測定したところ、 $3.3 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ の値を示した。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験では外観上は異常がみられず、本実施例によるプロトン伝導性固体電解質成型体により高い可撓性を有していることがわかった。以上のように、プロトン伝導性無機固体電解質、1,2-ビニル結合含量が70%以上で結晶化度が5~50%の1,2-ポリブタジエンを用いる本発明によると、高い加工性を有し、高いプロトン伝導性を有したプロトン伝導性固体電解質成型体が得られることがわかった。

【0048】《実施例14》本実施例においては、銀イオン伝導性固体電解質としてAg₂I₂WO₆で表される固体電解質を用い、1,2-ポリブタジエンとして(R-1)を用い、銀イオン伝導性固体電解質成型体を作製した実施例について説明を行う。まず、Ag₂I₂WO₆を以下の方法により合成した。出発物質としては、ヨウ化銀 (AgI)、酸化銀 (Ag₂O)、酸化タングステン (WO₃) を用いた。これら出発物質を混合し、石英るつぼ中で400℃で加熱し溶融させた。その後炉中で放冷し、Ag₂I₂WO₆で表される銀イオン伝導性固体電解質を得た。このようにして得た銀イオン伝導性固体電解質を粉砕し、(R-1)のトルエン溶液中で攪拌した。ただし、銀イオン伝導性の固体電解質と(R-1)共重合体の固形分の比が重量比で97:3となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、銀イオン伝導性固体電解質成型体を得た。このようにして得た銀イオン伝導

性固体電解質成型体と、比較のために1,2-ポリブタジエン共重合体を加えない状態の銀イオン伝導性固体電解質のイオン伝導度を実施例1と同様の交流インピーダンス法により測定した。その結果、イオン伝導度は銀イオン伝導性固体電解質単独の場合 $4.0 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であったのに対し、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えたものでは $2.4 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であり、イオン伝導性の低下は1/2以内となっていた。また、実施例1と同様の方法で行った折り曲げ試験では外観上は異常がみられず、本実施例による銀イオン伝導性固体電解質成型体により高い可撓性を有していることがわかった。以上のように、銀イオン伝導性無機固体電解質、1,2-ポリブタジエンを用いる本発明によると、高い加工性を有し、高い銀イオン伝導性を有した銀イオン伝導性固体電解質成型体が得られることがわかった。

【0049】《実施例15》電極活物質として電子-リチウムイオン混合伝導体であるLiCoO₂で表されるリチウムコバルト酸化物を、1,2-ポリブタジエン共重合体として、(R-1)を用い、電極成型体を得た。以下にその詳細を示す。まず、LiCoO₂は、酸化コバルト (Co₂O₃) と炭酸リチウム (Li₂CO₃) を、Co/Li=1の比となるよう秤量、混合し、大気中900℃で焼成することにより合成した。このようにして得たLiCoO₂と(R-1)より下記の方法で電極成型体を得た。まず、上記で得たLiCoO₂を350メッシュ以下に粉砕した。このLiCoO₂粉末にH-1のトルエン溶液を加え、十分に混練し、スラリー状とした。なお混練時の混合比は、1,2-ポリブタジエン共重合体の固形分とLiCoO₂粉末の重量比が5:95となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、その後切り抜くことで、直径10mmφ、厚さ0.2mmの電極成型体を得た。比較のために、本実施例で用いた1,2-ポリブタジエン共重合体に代えて、ポリ4フッ化エチレンの分散液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために、1,2-ポリブタジエン共重合体などの結着材を加えずLiCoO₂を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。このようにして得た電極成型体の電気化学的特性をつぎの交流インピーダンス法により評価した。図1に、測定装置の概念図を示す。図中、1は試料ホルダーで、電極成型体2をリード端子3に圧接し、試験極とした。この試験極を、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンを1:1の比率で混合した混合溶媒に6フッ化リチウムリン (LiPF₆) を1.0Mの濃度となるよう溶解した電解質4中に浸漬した。参照極5、対極6には、金属リチウムの溶を用い、各々も電解質中に浸漬し、測定セルとした。このような測定セルにインピーダンスアナライザにより、10mVの交流電圧を印加し、100kHz~1mHzの周波数範囲で交流インピーダンス測定を行った。その結果、結着材を加え

(14)

特開2000-123874

25

ずに得た電極成型体を用いた場合には、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である LiCoO_2 が電解質中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。結着材として本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体、ならびに比較例であるポリ4フッ化エチレンを用いたものについて得られたインピーダンススペクトルを図2に示した。この図より明かなように、本発明による特定重合体を結着材として用いた場合には、インピーダンスは低い値を示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。

【0050】《実施例16》1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例15で用いた(R-1)に代えて、(R-2)を用いた以外は実施例15と同様の方法で、電極成型体を得た。この電極成型体の電極特性として実施例15と同様の方法で、交流インピーダンス測定を行った結果、10mHzでのインピーダンスの値は300Ωであり、実施例15で得た結着材としてポリ4フッ化エチレンを用いた場合よりも低いインピーダンスを示すことがわかった。

【0051】《実施例17》1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例15で用いた(R-1)に代えて、(R-3)を用いた以外は実施例15と同様の方法で、電極成型体を得た。この電極成型体の電極特性として実施例15と同様の方法で、交流インピーダンス測定を行った結果、10mHzでのインピーダンスの値は260Ωであり、実施例15で得た結着材としてポリ4フッ化エチレンを用いた場合よりも低いインピーダンスを示すことがわかった。

【0052】《実施例18》1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例15で用いた(R-1)に代えて、(R-4)を用いた以外は実施例15と同様の方法で、電極成型体を得た。この電極成型体の電極特性として実施例15と同様の方法で、交流インピーダンス測定を行った結果、10mHzでのインピーダンスの値は400Ωであり、実施例15で得た結着材としてポリ4フッ化エチレンを用いた場合よりも低いインピーダンスを示すことがわかった。

【0053】《実施例19》電子ーリチウムイオン混合伝導体として、実施例15で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて LiNiO_2 を、1,2-ポリブタジエン共重合体として、実施例16と同様に(R-2)をそれぞれ用い、電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。まず、 LiNiO_2 を、酸化ニッケル(NiO)と水酸化リチウムを混合し、大気中800℃で加熱することにより合成した。つぎに、上記で得た LiNiO_2 を350メッシュ以下に粉砕した。この LiNiO_2 粉末とR-2のトルエン溶液を用い、実施例15と同様の方法で電極成型体を得た。比較のために、本実施例で用いた1,2-ポリブタジエン共重合体に代えて、比較例1で用いたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体のトルエン

26

溶液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために1,2-ポリブタジエン共重合体などの結着材を加えず、 LiNiO_2 を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例15と同様の交流インピーダンス法により評価した。その結果、結着材を加えずに得た電極成型体を用いた場合には、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である LiNiO_2 が電解質中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着材として本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体、ならびに比較例であるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体を用いたものについて行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体を結着材として用いた電極成型体の場合のインピーダンスは10mHzにおいて430Ωであったのに対し、比較例におけるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体を用いた電極成型体では740Ωであり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。

【0054】《実施例20》リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、 LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガ酸化物を、1,2-ポリブタジエン共重合体として、実施例16と同様に(R-2)をそれぞれ用い、電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。 LiMn_2O_4 は、炭酸リチウム(Li_2CO_3)と酢酸マンガ(Mn(CH_3COO))を混合し、大気中750℃で加熱することにより合成した。つぎに、上記で得た LiMn_2O_4 を350メッシュ以下に粉砕した。この LiMn_2O_4 粉末と電子伝導性物質として黒鉛粉末を重量比で9:1の割合で混合した。さらに(R-2)のトルエン溶液を用い、実施例15と同様の方法で電極成型体を得た。ただし、混練時の混合比は、1,2-ポリブタジエン共重合体の固形分と LiMn_2O_4 粉末の重量比が5:95となるようにした。比較のために、本実施例で用いた1,2-ポリブタジエン共重合体に代えて、ポリ4フッ化エチレンの分散液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために1,2-ポリブタジエン共重合体などの結着材を加えず LiMn_2O_4 粉末と黒鉛の混合物を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例15と同様の交流インピーダンス法により評価した。その結果、結着材を加えずに得た電極成型体を用いた場合には、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である LiMn_2O_4 が電解質中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着材として本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体、ならびに比較例であるポリ4フッ化エチレンを用いたものについて行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体を結着材として用いた電極成型体の場合のインピーダンス

(15)

特開2000-123874

27

は10mHzにおいて540Ωであったのに対し、比較例におけるポリ4フッ化エチレンを用いた電極成型体では810Ωであり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。

【0055】《実施例21》電極活物質としてフッ化黒鉛を、1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例16と同様に(R-2)をそれぞれ用い、電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。フッ化黒鉛は、黒鉛粉末をフッ素ガス中600℃で加熱することにより合成した。このようにして得たフッ化黒鉛を LiMn_2O_4 に代えて用いた以外は、実施例20と同様に本発明による電極成型体ならびに比較のための電極成型体を形成し、その電気化学特性を調べた。その結果、結着材を加えずに得た電極成型体を用いた場合には、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質であるフッ化黒鉛が電解質中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着材として本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体、ならびに比較例であるポリ4フッ化エチレンを用いたものについて行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体を結着材として用いた電極成型体の場合のインピーダンスは10mHzにおいて730Ωであったのに対し、比較例におけるポリ4フッ化エチレンを用いた電極成型体では890Ωであり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。

【0056】《実施例22》 LiCoO_2 に代えて、電極活物質として天然黒鉛を用いた以外は、実施例16と同様に電極成型体を構成し、その電極特性を調べた。その結果、結着材を加えずに得た電極成型体を用いた場合には、電極の成型性が悪く、測定中に電極活物質である天然黒鉛が電解質中に脱落し、インピーダンスを測定することができなかった。また、結着材として本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体、ならびに比較例であるポリ4フッ化エチレンを用いたものについて行った交流インピーダンス測定の結果、本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体を結着材として用いた電極成型体の場合のインピーダンスは10mHzにおいて850Ωであったのに対し、比較例におけるポリ4フッ化エチレンを用いた電極成型体では520Ωであり、本発明による電極成型体の方が低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。

【0057】《実施例23》電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例15で得た LiCoO_2 を、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例5で得た $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、1,2-ポリブタジエン共重合体として(R-2)を用い電極成型体を得た。以下にその詳細を示す。実施例5で得た固体電解質、さらに実施例15で得た LiCoO_2 と1,2-ポ

28

リブタジエン共重合体(R-2)より下記の方法で電極成型体を得た。まず、上記で得た固体電解質を350メッシュ以下に粉砕した。この固体電解質粉末、 LiCoO_2 粉末とR-2のトルエン溶液を十分に混練し、スラリー状とした。なお混練時の混合比は、水素添加ブロック共重合体の固形分と固体電解質粉末、 LiCoO_2 粉末の重量比が1:32:67となるようにした。このようにして得たスラリーをドクターブレード法によりフッ素樹脂板上に塗布し、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。3時間の乾燥の後、フッ素樹脂板より剥離し、その後切り抜くことで、直径10mmφ、厚さ0.2mmの電極成型体を得た。比較のために、本実施例で用いた1,2-ポリブタジエン共重合体に代えて、比較例1で用いたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体のトルエン溶液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために、1,2-ポリブタジエン共重合体などの結着材を加えずに LiCoO_2 と固体電解質の混合物を直径10mmφ、厚さ0.2mmの円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を下記の交流インピーダンス法により評価した。図3に、測定装置の概念図を示す。図中、7はポリエチレンテレフタレート製の中空試料ホルダーで、電極成型体8をリード端子9に圧接し、試験極とした。この試験極と、リード端子10に金腐りチウム箔を圧接してなる対極11を、上記のリチウムイオン伝導性固体電解質12を介して一体に成型し、測定セルとした。このような測定セルにインピーダンスアナライザにより、10mVの交流電圧を印加し、100kHz~1mHzの周波数範囲で交流インピーダンス測定を行った。その結果得られたインピーダンススペクトルを図4に示した。この図より明らかなように、本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体を結着材として用いた場合には、結着剤を用いなかったものに比べれば高いものの、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を結着剤として用いた場合より低いインピーダンスを示し、高い電極反応特性を示す電極成型体を得られていることがわかった。つぎに、これらの電極成型体の成型性を、落下試験により評価した。落下試験は、高さ50cmより大理石の板の上に電極成型体を落下させ、落下後の電極成型体の様子を観察した。その結果、本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体を結着剤として用いたもの、ならびにスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を結着剤として用いたものについては、成型体に異常は見られなかったが、結着剤を用いなかったものについては、成型体に亀裂が生じた。

【0058】《実施例24》電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例19で得た LiNiO_2 を、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例5で得た $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ に代えて実施例6で得た $0.05\text{Li}_2\text{O}-0.60\text{Li}_2\text{S}-0.35\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を、1,2-ポリブタジエン共重合体としてR-1を用い電極成型

(16)

特開 2000-123874

29

30

体を得た。以下にその詳細を示す。実施例 6 で得た固体電解質。さらに実施例 19 で得た LiNiO_2 と 1,2-ポリブタジエン共重合体 (R-1) より実施例 23 と同様の方法で電極成型体を得た。さらに比較のために、本実施例で用いた 1,2-ポリブタジエン共重合体に代えて、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体のトルエン溶液を用い、同様に電極成型体を得た。また、比較のために 1,2-ポリブタジエン共重合体などの結着材を加えず、 LiNiO_2 と固体電解質の混合物を直径 10mmφ、厚さ 0.2mm の円盤状に加圧成形し、電極成型体を得た。このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例 23 と同様の交流インピーダンス法により評価した。その結果、本発明による 1,2-ポリブタジエン共重合体を結着材として用いた場合の 10mHz におけるインピーダンスは $3.1 \times 10^4 \Omega$ であった。それに対して、結着材を用いなかった場合には $1.7 \times 10^4 \Omega$ 、結着材としてスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体を用いた場合には $5.4 \times 10^4 \Omega$ であり、結着剤を用いなかったものに比べれば高いものの、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を結着剤として用いた場合より低い値を示し、高い電極反応特性を示す電極成型体が得られていることがわかった。つぎに、これらの電極成型体の成型性を、実施例 23 と同様の方法により評価したところ、本発明による 1,2-ポリブタジエン共重合体を結着剤として用いたもの、ならびにスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体を結着剤として用いたものについては、成型体に異常は見られなかったが、結着剤を用いなかったものについては、成型体に亀裂が生じた。

【0059】《実施例 25》リチウムイオン伝導性無機固体電解質として実施例 23 で用いた $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えて、 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_2$ で表される結晶質のリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた以外は、実施例 23 と同様に電極成型体を構成した。以下にその詳細を示す。固体電解質の原材料としては、炭酸リチウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、オルトリン酸を用いた。これら出発物質を混合の後、ペレット状に加圧成型し、1300℃で 24 時間焼成し、 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_2$ で表される結晶質のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を得た。0.01 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質に代えてこの固体電解質を用いた以外は、実施例 23 と同様の方法で電極成型体を得た。さらに比較のために、本実施例で用いた 1,2-ポリブタジエン共重合体に代えて、ポリ 4 フッ化エチレンの分散液を用い、同様に電極成型体を得た。このようにして得た電極成型体の電気化学的特性を実施例 23 と同様の交流インピーダンス法により評価した。その結果、1,2-ポリブタジエン共重合体を用いた電極成型体のインピーダンスは 10mHz で $2.7 \times 10^4 \Omega$ であり、ポリ 4 フッ化エチレンを用いた電極成型体のイ

ンピーダンスは $4.8 \times 10^4 \Omega$ であった。以上の結果より本発明による水素添加ブロック共重合体を結着材として用いた電極成型体が、より低いインピーダンスを示すことがわかった。つぎに、これらの電極成型体の成型性を、実施例 23 と同様の方法により評価したところ、本発明による 1,2-ポリブタジエン共重合体を結着剤として用いたもの、ならびにポリ 4 フッ化エチレンを結着剤として用いた電極成型体は、いずれも成型体は破壊されなかった。以上のように、実施例 15~25 から、本発明によると高い電極反応特性を有し、成型性に優れた電極成型体が得られることがわかった。

【0060】《実施例 26》電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例 15 で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物を、1,2-ポリブタジエン共重合体として (R-2) を用い、さらに構造体としてポリエチレンメッシュを用い、電極成型体を得た。その詳細を以下に示す。 LiCoO_2 と 1,2-ポリブタジエン共重合体を含むスラリーは、実施例 15 と同様の方法で得た。続いてこのスラリーをドクターブレード法により、開口率 70% のポリエチレンメッシュの開口部に充填した。その後、120℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥し、電極成型体を得た。この電極成型体の交流インピーダンスを実施例 15 と同様にして測定したところ、実施例 15 で得た電極成型体とほぼ同じインピーダンスを示した。つぎに、この電極成型体の成型性の評価として、その可撓性を調べるために、折り曲げ試験を行った。折り曲げ試験は、この電極成型体を直径 40mmφ のステンレス棒に巻き付け、成型体の状態を目視した。その結果、本実施例における電極成型体はこの折り曲げ試験によっても、外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。それに対して、実施例 15 で得た電極成型体に対して同様の折り曲げ試験を行ったところ、成型体に亀裂が生じた。

【0061】《実施例 27》電子-リチウムイオン混合伝導体として実施例 26 で用いた LiCoO_2 に代えて実施例 19 で得た LiNiO_2 を、1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例 26 と同様に (R-2) を用い、構造体として実施例 26 で用いたポリエチレンメッシュに代えて電子伝導性の構造体としてステンレス鋼製のメッシュを用いた以外は、実施例 26 と同様の方法で電極成型体を構成した。この電極成型体の交流インピーダンスを実施例 15 と同様にして測定したところ 370Ω の値であり、実施例 19 で得た電極成型体よりも低いインピーダンスを示した。つぎに、この電極成型体の成型性の評価として、その可撓性を調べるために、折り曲げ試験を行った。折り曲げ試験は、この電極成型体を 40mmφ のステンレス棒に巻き付け、成型体の状態を目視した。その結果、本実施例における電極成型体はこの折り曲げ試験によっても、外観上は異常がみられず、高い可撓性を有していることがわかった。それに対して、実施例 19 で得た電極

(17)

特開2000-123874

31

32

成型体に対して同様の折り曲げ試験を行ったところ、成型体に亀裂が生じた。以上のように、実施例26および27から、1,2-ポリブタジエン共重合体、電極活物質、さらに構造体を用いる本発明によると、特に高い成型性と、高い電気化学反応特性を有した電極成型体を得られることがわかった。

【0062】《実施例28》正極として実施例15で得た電極成型体、負極として実施例22で得た電極成型体、リチウムイオン伝導性の電解質としてプロピレンカーボネートと(PC)とジメトキシエタン(DME)の混合溶媒に6フッ化リチウムリン(LiPF₆)を溶解したリチウムイオン伝導性電解質を用いて、リチウム電池を得た。以下にその詳細を示す。まず、実施例15で得た電極成型体ならびに実施例22で得た電極成型体を切り抜くことで、正極成型体および負極成型体を得た。リチウムイオン伝導性の液体電解質は、プロピレンカーボネート(PC)にジメトキシエタン(DME)を1:1の比率で混合した混合溶媒に6フッ化リチウムリン(LiPF₆)を1.0Mの濃度となるよう溶解し、調製した。このようにして得た正極成型体、負極成型体の間に多孔性ポリエチレン製セパレータ、リチウムイオン伝導性電解質を介在させ、図5に示した断面を持つリチウム電池を構成した。なお、図5において、13は正極成型体、14は負極成型体であり、ポリエチレン製不織布のセパレータ15を挟んで対向するように電池ケース16中に配されている。さらにリチウムイオン伝導性電解質17を滴下し、ガスケット18を介して電池蓋19により全体を封止した。また、比較のために、本実施例で用いた正極成型体ならびに負極成型体に代えて、実施例15ならびに実施例22で比較のために得たポリ4フッ化エチレンを結着剤として用いた正極成型体ならびに負極成型体を用い、リチウム電池を構成した。さらに、また比較のために、本実施例で用いた1,2-ポリブタジエン共重合体に代えて、高分子固体電解質を結着剤として用いて、下記の方法でリチウム電池を構成した。高分子固体電解質として

は、過塩素酸リチウム(LiClO₄)／ポリエチレンオキシド(PEO)系を用いた。まず、PEOをアセトニトリル中に溶解し、さらにLiClO₄を溶解した。ただし、PEOとLiClO₄の混合比は、PEO中の酸素に対してLiClO₄中のリチウムが1/50の比となるようにした。このようにして得た溶液を用いた以外は、上記と同様の方法で正極成型体ならびに負極成型体を作製し、これらの電極成型体を用いてリチウム電池を構成した。このようにして構成したリチウム電池を、1mAの電流値で、4.2Vまで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法(印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz)により測定した後、1mAの電流値で3.0V～4.2Vの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、高分子固体電解質を用いたリチウム電池では、電池の充電中に充電曲線に異常が認められた。その原因を探るために、電池を分解したところ、正負極がいずれも電池構成時の形状をとどめておらず、電極が著しく膨潤しており、活物質の集電性がなくなっていた。これは、高分子固体電解質が電解質中に溶解したことにより、電極の成型性が失われたものと考えられた。つぎに、結着剤として本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体を用いたリチウム電池、および結着剤としてPTFEを用いたリチウム電池に対して、上記の試験で得られた電池の内部インピーダンスを表6に、各充放電サイクルにおける放電容量を図6に示す。いずれのリチウム電池についても充放電サイクルにともなう放電容量の低下は観測されなかったが、本発明による1,2-ポリブタジエン共重合体を用いたリチウム電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかる。以上のように本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、電極の成型性を高めることができ、優れた電池特性を示すリチウム電池が得られることがわかった。

【0063】

【表6】

	内部インピーダンス(Ω)
1,2-ポリブタジエン共重合体使用	59
PTFE使用	102

【0064】《実施例29》正極に用いる電極成型体として実施例16で得た電極成型体を用いた以外は実施例28と同様の方法で、本発明によるリチウム電池を構成し、その特性を評価した。その結果、本発明により1,2-ポリブタジエン共重合体を加えたリチウム電池は、14mA h以上の放電容量と、63Ωの内部インピーダンスを示し、実施例28で比較のためにPTFEを結着材として用いて構成したリチウム電池に比べ、高い放電容量と低い内部インピーダンスを示した。

【0065】《実施例30》正極に用いる電極成型体として実施例19で得た電極成型体を用いた以外は実施例28と同様の方法で、本発明によるリチウム電池を構成し、その特性を評価した。また、比較のために、正極として実施例19で比較のために得た結着剤としてSEBSを用いた電極成型体を用いてリチウム電池を構成し、その特性を評価した。その結果、本発明にしたがい1,2-ポリブタジエン共重合体を加えたリチウム電池の放電容量と内部インピーダンスは、各々18mAhならびに85Ωで

50

(18)

特開 2000-123874

33

あった。それに対し、は、比較のために PTFE を結着材として用いて構成したリチウム電池では、放電容量ならびに内部インピーダンスは 16mAh ならびに 98Ω であり、本発明によるリチウム電池の方が、高い放電容量と低い内部インピーダンスを示した。以上のように、実施例 29 および 30 から、本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、電極の成型性を高めることができ、優れた電池特性を示すリチウム電池が得られることがわかった。

【0066】《実施例 31》正極活物質として LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて TiS_2 で表される二硫化チタンを用いた以外は実施例 15 と同様の方法で構成した電極成型体を正極、負極活物質として実施例 29 で用いた天然黒鉛に代えて金属リチウムを用い、リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。まず、 TiS_2 を、金属チタンと硫黄より CVD 法により合成した。つぎに、上記で得た TiS_2 を 350 メッシュ以下に粉砕した。この TiS_2 粉末を LiCoO_2 粉末に代えて用い、実施例 15 と同様の方法で、電極成型体を得た。この電極成型体を正極、実施例 29 で用いた負極成型体に代えて金属リチウム箔を用いた以外は、実施例 29 と同様の方法で本発明によるリチウム電池を構成した。また、比較のために 1,2-ポリブタジエン共重合体 (R-1) に代えて PTFE を用いたリチウム電池も構成した。このようにして構成したリチウム電池を、500 μA の電流値で、1.8V まで放電した。放電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法 (印加交流電圧 10mV、交流周波数 1Hz) により測定した後、500 μA の電流値で 1.8V~2.8V の電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、本発明による 1,2-ポリブタジエン共重合体を用いたリチウム電池の放電電流量ならびに内部インピーダンスは、各々 28mAh、71Ω であり、それに対して PTFE を用いたものでは 23mAh、86Ω であった。以上の結果より、本発明による電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかった。

【0067】《実施例 32》正極活物質として、実施例 29 で用いた実施例 16 で得た電極成型体に代えて、実施例 20 で得た電極成型体を正極として用いた以外は、実施例 26 と同様の方法で、リチウム電池を構成した。また比較のために、正極として実施例 16 で比較のために得た、PTFE を結着剤として用いた電極成型体を用いた以外は上記と同様の方法で、リチウム電池を構成し、その特性を評価した。その結果、本発明による 1,2-ポリブタジエン共重合体を用いたリチウム電池の放電容量ならびに内部インピーダンスは、各々 11mAh、230Ω であったのに対し、PTFE を用いたものでは 8.5mAh、340Ω であった。この結果より、本発明による電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかった。

【0068】《実施例 33》リチウムイオン伝導性の電

34

解質として、実施例 29 で用いたプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの混合溶媒に LiClO_4 を溶解した電解質を用いた以外は、実施例 29 と同様の方法で、本発明によるリチウム電池ならびに比較のためのリチウム電池を構成した。その結果、本発明による 1,2-ポリブタジエン共重合体を用いたリチウム電池の放電容量と内部インピーダンスは、13mAh、64Ω であり、それに対して PTFE を用いた電池では、11mAh、71Ω であった。以上のように本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、電極の成型性を高めることができ、優れた電池特性を示すリチウム電池が得られることがわかった。

【0069】《実施例 34》正極として電極の成型性をさらに高めるために実施例 27 で得たステンレス鋼製のメッシュを用いた電極成型体を用い、さらに下記に記載したステンレス鋼製のメッシュを用いた負極成型体を用いた以外は、実施例 28 と同様の方法で、リチウム電池を構成した。負極成型体は、実施例 22 で得た天然黒鉛と (R-2) を含むスラリーをステンレス鋼製のメッシュに充填し、100℃ の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥することで得た。このようにして得た負極成型体とに実施例 27 で得た電極成型体を正極として用い、実施例 28 と同様の方法でリチウム電池を構成した。このようにして構成したリチウム電池の特性を実施例 28 と同様に評価したところ、充放電サイクルにともなう放電容量の低下は観測されず、さらに本実施例で得た構造体を用いたリチウム電池の放電容量ならびに内部インピーダンスは、17mAh、49Ω であり、この実施例で得られた電池の方が、低い内部インピーダンスを示し、また放電容量も大きな電池となっていることがわかった。

【0070】《実施例 35》実施例 28~実施例 34 においては、電気化学素子としてリチウム電池を構成した実施例について説明したが、本実施例においては電気化学素子としてニッケル-カドミウム電池を構成した例について説明する。まず、負極として用いる電極成型体を下記の方法で構成した。酸化カドミウム粉末と 1,2-ポリブタジエン共重合体として (R-2) のトルエン溶液を、酸化カドミウムと共重合体が重量比で 95:5 となるよう混合した。このようにして調整したスラリーを、電子伝導性の構造体としてニッケルメッキを施した鉄製のパンチングメタルに塗布・充填し、100℃ でトルエンを蒸発させることにより、電極成型体を得た。つぎに、正極として用いる電極成型体を下記の方法で構成した。水酸化ニッケルと金属コバルト粉末、(R-2) のトルエン溶液を、水酸化ニッケル、金属コバルト、共重合体が重量比で 90:5:5 となるよう混合した。このようにして調整したスラリーを、電子伝導性の構造体としてニッケル発砲体に充填し、100℃ でトルエンを蒸発させることにより、電極成型体を得た。このようにして得た正極、負極を用い、さらにセパレータとしてはポリアミド繊維不織

(19)

特開 2000-123874

35

布、電解質として7NのKOH水溶液を用い、ニッケル-カドミウム電池を構成した。このようにして構成したニッケル-カドミウム電池の充放電性能ならびにレート特性を調べたところ、従来のものと比べて遜色のないものであった。以上のように、1,2-ポリブタジエン共重合体は、水溶液電解質を用いた電気化学素子に用いる結着剤としても適用可能であることがわかった。

【0071】《実施例36》1,2-ポリブタジエン共重合体として、(R-1)を、正極活物質として LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物を、負極活物質としてインジウムを、リチウムイオン伝導性の電解質として $0.01\text{Li}_2\text{P}_2\text{O}_7-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ で表される非晶質固体電解質を用いて、全固体リチウム電池を得た。以下にその詳細を示す。リチウムイオン伝導性固体電解質は実施例5で得たもの、 LiCoO_2 は実施例15で得たものを用いた。また、固体電解質成型体としては実施例5で得たもの、電極成型体としては実施例23で得たものを用いた。これらリチウムイオン伝導性固体電解質、 LiCoO_2 、固体電解質成型体、電極成型体より、下記の方法により全固体リチウム電池を構成した。まず比較のために、1,2-ポリブタジエン共重合体を含まない、リチウムイオン伝導性固体電解質粉末、正極材料を用いて図7に示す断面を持つ全固体リチウム電池Aを構成した。図7において、20は正極、21はリチウムイオン伝導性の固体電解質層であり、負極である金属インジウム箔22と一体に加圧成型した。この一体に成型したペレットをステンレス製の電池ケース23に入れ、絶縁性ガスケット24を介してステンレス製の蓋25により密封した。つぎに、上記のリチウムイオン伝導性固体電解質粉末に代えて、実施例5で得たリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を用いた以外は、上記と同様の方法で本発明によるリチウム電池Bを構成した。また、上記のリチウム電池Aで用いた正極に代えて、実施例23で得た電極成型体を用いた以外は、リチウム電池Aと同様の方法で本発明によるリチウム電池Cを構成した。また、リチウム電池Aで用いたリチウムイオン伝導性固体電解質粉末、正極材料に代えて、リチウムイオン伝導性固体電解質成型体、電極成型体を用いた以外は、リチウム電池Aと同様の方法で本発明によるリチウム電池Dを構成した。つぎに比較のために、本実施例で用いた1,2-ポリブタジエン共重合体に代えて、イソブレンスチレンランダム共重合体を用いて実施例5ならびに実施例23と同様の方法で得た固体電解質成型体ならびに電極成型体を用い、同様にリチウム電池E(固体電解質層が固体電解質成型体)、リチウム電池F(正極層が電極成型体)、リチウム電池G(固体電解質層、正極層共に固体電解質成型体ならびに電極成型体)を構成した。このようにして構成したリチウム電池を、 $300\mu\text{A}$ の電流値で、3.7Vまで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法(印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz)により測定した後、300

36

μA の電流値で2.0V~3.8Vの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果得られた電池の内部インピーダンスを表7に、各充放電サイクルにおける放電容量を図8に示す。本発明によるリチウム電池B、C、Dでは、内部インピーダンスはリチウム電池Aに比べて高いものの、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。それに対して、水素添加ブロック共重合体を加えなかったリチウム電池Aでは、充放電サイクルにともなう容量の低下が顕著であった。その原因を探るため、X線CTによりその断面を観察したところ、電池内部のペレットに亀裂が観察され、充放電にともなう電極の体積変化により、電池内部の接合状態が悪化したことが容量低下の原因であると考えられた。また、成型体の結着剤としてSEBSを用いたリチウム電池E、F、Gは、充電後の内部インピーダンスが高い値を示し、また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。このことは、加えた重合体が電池内部のイオン伝導性を阻害した結果、電池の内部インピーダンスが増加し、さらにその結果充放電時の過電圧が大きくなるものとなり放電容量が小さなものとなったものと思われた。

【0072】

【表7】

	内部インピーダンス(Ω)
リチウム電池A	340
リチウム電池B	440
リチウム電池C	590
リチウム電池D	710
リチウム電池E	2500
リチウム電池F	3100
リチウム電池G	3800

【0073】《実施例37》正極として実施例36で用いた電極成型体に代えて実施例24で得た電極成型体、固体電解質層として実施例36で用いた固体電解質成型体に代えて実施例6で得た固体電解質成型体を用いた以外は実施例36と同様の方法で、比較のための全固体リチウム電池H(1-2ポリブタジエン共重合体を用いないもの)、本発明による全固体リチウム電池I(固体電解質層が固体電解質成型体)、リチウム電池J(正極層が電極成型体)、リチウム電池K(固体電解質層、正極層共に固体電解質成型体ならびに電極成型体)を構成し、その特性を評価した。またさらに比較のために、電極成型体として実施例24中で比較のために構成した結着剤としてSEBSを用いた電極成型体、ならびに比較例1で得たSEBSを3.5wt%含んだ固体電解質成型体を用い、全固体リチウム電池L(固体電解質層が固体電解質成型体)、リチウム電池M(正極層が電極成型体)、リチウ

(20)

特開 2000-123874

37

38

ム電池N(固体電解質層、正極層共に固体電解質成型体ならびに電極成型体)を構成した。その結果、表8に示したように、本発明によるリチウム電池I、J、Kでは、内部インピーダンスはリチウム電池Nに比べて高いものの、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。それに対して、1-2ポリブタジエン共重合体を加えなかったリチウム電池Hでは、充放電サイクルにともなう容量の低下が顕著であった。その原因を探るため、X線CTによりその断面を観察したところ、電池内部のベレットに亀裂が観察され、充放電にともなう電極の体積変化により、電池内部の接合状態が悪化したことが容量低下の原因であると考えられた。また、SEBSを用いたリチウム電池L、M、Nは、充電後の内部インピーダンスが高い値を示し、また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。このことは、加えた重合体が電池内部のイオン伝導性を阻害した結果、電池の内部インピーダンスが増加し、さらにその結果充放電時の過電圧が大きなものとなり放電容量が小さなものとなったものと思われた。

【0074】

【表8】

	内部インピーダンス(Ω)
リチウム電池H	430
リチウム電池I	530
リチウム電池J	660
リチウム電池K	770
リチウム電池L	2800
リチウム電池M	8300
リチウム電池N	3900

【0075】《実施例38》正極活物質として、実施例36で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて実施例31で得た TiS_2 で表される二硫化チタンを、負極活物質として実施例36で用いたインジウムに代えて金属リチウムを、1,2-ポリブタジエン共重合体として、(R-2)を用い、全固体リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。まず、実施例31で得た TiS_2 を350メッシュ以下に粉砕した。このようにして得た TiS_2 粉末を LiCoO_2 粉末に代えて用いた以外は、実施例23と同様の方法で電極成型体を構成し、この電極成型体、金属リチウム箔を用い、本発明によるリチウム電池を構成した。また、比較のために、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えないリチウム電池、1,2-ポリブタジエン共重合体に代えてSEBSを用いたリチウム電池も構成した。このようにして構成したリチウム電池を、100 μA の電流値で、1.8Vまで放電した。放電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法(印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz)により測定した後、100 μA の電流値で1.8V~2.8Vの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、本発明により固体電解質層、正極層のいずれかに、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えたりリチウム電池は、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えなかったものに比べてわずかに高い内部インピーダンスを示すものの1k Ω 以下の値であり、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。また、結着剤としてSEBSを用いたリチウム電池は、充電後の内部インピーダンスは2k Ω 以上の高い値を示した。また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。

【0076】《実施例39》正極として、実施例36で用いた LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物に代えて実施例20で得た LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン酸化物を用いた電極成型体を用いた以外は実施例36と同様に、全固体リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。まず、実施例20で得た LiMn_2O_4 を350メッシュ以下に粉砕した。この LiMn_2O_4 粉末と得た実施例5で得た固体電解質粉末、さらに電子伝導性物質として黒鉛粉末を重量比で6:3:1の割合で混合し正極材料を得た。このようにして得た正極材料を用いた以外は、実施例23と同様の方法で電極成型体を構成し、この電極成型体を用いてリチウム電池を構成した。また比較のために、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えることなくリチウム電池を構成し、またさらに1,2-ポリブタジエン共重合体に代えてSEBSを用いて、リチウム電池を構成し、その特性を評価した。その結果、本発明により固体電解質層、正極層のいずれかに1,2-ポリブタジエン共重合体を加えたりリチウム電池は、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えなかったリチウム電池に比べてわずかに高い内部インピーダンスを示すものの、その値は1k Ω 以下であり、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。また、SEBSを用いたリチウム電池は、充電後の内部インピーダンスが2k Ω 以上の高い値を示し、また充放電サイクルにともなう低下は少ないものの放電容量も小さなものとなっていた。

【0077】《実施例40》負極活物質として、実施例36で用いたインジウムに代えて天然黒鉛を用いた電極成型体を用いた以外は実施例36と同様の方法で、本発明による全固体リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。負極材料としては、天然黒鉛と実施例36で得たリチウムイオン伝導性固体電解質を重量比で9:1に混合したものを用いた。この負極材料を用い実施例23と同様の方法で電極成型体を得た。このようにして得た負極成型体、実施例23で得た正極成型体ならびに実施例5で得たリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を用い、実施例36と同様の方法でリチウム電池を構成した。また比較のために、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えることなくリチウム電池を構成した。このようにし

【0077】《実施例40》負極活物質として、実施例36で用いたインジウムに代えて天然黒鉛を用いた電極成型体を用いた以外は実施例36と同様の方法で、本発明による全固体リチウム電池を構成した。以下にその詳細を示す。負極材料としては、天然黒鉛と実施例36で得たリチウムイオン伝導性固体電解質を重量比で9:1に混合したものを用いた。この負極材料を用い実施例23と同様の方法で電極成型体を得た。このようにして得た負極成型体、実施例23で得た正極成型体ならびに実施例5で得たリチウムイオン伝導性固体電解質成型体を用い、実施例36と同様の方法でリチウム電池を構成した。また比較のために、1,2-ポリブタジエン共重合体を加えることなくリチウム電池を構成した。このようにし

(21)

特開 2000-123874

39

40

て構成したリチウム電池を、300 μ Aの電流値で、4.2Vまで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法（印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz）により測定した後、300 μ Aの電流値で2.5V～4.2Vの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果、本発明により1,2-ポリブタジエン共重合体を加えたりチウム電池は、水素添加ブロック共重合体を加えなかったリチウム電池に比べてわずかに高い内部インピーダンスを示すもののその値は1k Ω 以下であり、充放電サイクルにともなう放電容量の低下はほとんど観測されなかった。以上のように、実施例36～40から、本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、充放電時の電極の体積変化による電池内部の接合性の低下を防ぎ、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム電池が得られることがわかった。

【0078】《実施例41》正極活物質、負極活物質、電解質としては、実施例36中のリチウム電池Cと同様のものを用い、さらに電極の成型性を高めるためにステンレス鋼製のメッシュを用い、リチウム電池を構成した。まず、正極活物質、固体電解質、1,2-ポリブタジエン共重合体として実施例36で用いたLiCoO₂、0.01Li₂P₂O₇・0.63Li₂S・0.36SiS₂、（R-2）を含むスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法により、構造体である開口率80%のステンレス鋼製メッシュの開口部に充填した。その後、100℃の減圧下でトルエンを蒸発させ乾燥した。その後、16mmφの円盤状に打ち抜き、正極成型体を得た。このようにして得た正極成型体を用い、実施例36中のリチウム電池Cと同様の方法でリチウム電池を構成した。このようにして構成したリチウム電池の特性を実施例36と同様に評価したところ、充放電サイクルにともなう放電容量の低下は観測されず、さらに本実施例で得た構造体を用いたリチウム電池の内部インピーダンスは460 Ω であり、実施例36中で同様に正極成型体を用いたリチウム電池Cに比べて低い内部インピーダンスを示した。また、放電容量も14mAhであり

リチウム電池Cに比べて大きなものとなっていることがわかった。以上のように本発明によると、電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、電極の成型性を高め、さらに電極中に構造体を入れることにより、より優れた電池特性を示すリチウム電池が得られることがわかった。

【0079】《実施例42》正極活物質、負極活物質、電解質、および正極の成型性を高めるステンレス性メッシュは実施例41中のリチウム電池と同様のものを用い、表2で示した1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）と極性ゴムのアクリロニトリルブタジエンゴム〔JSR製、商品名：N250S、結合アクリロニトリル量20%〕の組成比を変えた高分子組成物を用いてリチウム電池を構成した。このように構成したリチウム電池を20℃下の恒温槽中に12時間放置した後、引き続き300 μ Aの電流値で4.2Vまで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法（印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz）により測定した後に、300 μ Aの電流値で2.5～4.2Vの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果得られた1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）とアクリロニトリルブタジエンゴムの組成比と電池の内部インピーダンスの関係を表9に、各充放電サイクルにおける放電容量を図9にそれぞれ示す。アクリロニトリルブタジエンゴムの重量比が高くなると電池の内部インピーダンスは高い値を示すが、充放電にともなう放電容量の低下率は小さく、1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）とアクリロニトリルブタジエンゴムの組成比が80:20のリチウム電池では10サイクル後も13mAhの放電容量が得られた。それに対してアクリロニトリルブタジエンゴムを含まない1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）を用いたリチウム電池では、10サイクル後の放電容量は10mAhであった。

【0080】

【表9】

1,2-ポリブタジエン		極性ゴム		内部インピーダンス
種類	含有量	種類	含有量	
R-3	100	-	0	500
R-3	90	N250S	10	510
R-3	80	N250S	20	520
R-3	70	N250S	30	550

【0081】《実施例43》正極活物質、負極活物質、電解質、および正極の成型性を高めるステンレス性メッシュは実施例41中のリチウム電池と同様のものを用い、1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）と極性ゴム

のエチレンブタジエンゴム〔昭電デュボン社製、商品名：VAMAC G〕の組成比を変えた高分子組成物を用いてリチウム電池を構成した。このように構成したリチウム電池を100℃下の恒温槽中に12時間放置した後、

(22)

特開 2000-123874

41

引き続き300 μ Aの電流値で4.2Vまで充電した。充電後、電池の内部インピーダンスを交流インピーダンス法（印加交流電圧10mV、交流周波数1Hz）により測定した後、300 μ Aの電流値で2.5~4.2Vの電圧範囲で充放電試験を行った。その結果得られた1,2-ポリブタジエン共重合体（R-2）とエチレンアクリルゴムの組成比と電池の内部インピーダンスの関係を表10に、各充放電サイクルにおける放電容量を図10にそれぞれ示す。エチレンアクリルゴムの重量比が高くなると電池の内部インピーダンスは高い値を示すが、充放電にともなう放電容量 10

1,2-ポリブタジエン		極性ゴム		内部インピーダンス
種類	含有量	種類	含有量	
R-2	100	-	0	200
R-2	90	VAMAC G	10	220
R-2	80	VAMAC G	20	240
R-2	70	VAMAC G	30	260

【0083】《実施例44》正極活物質、負極活物質、および固体電解質としては、実施例36中のリチウム電池Dと同様のものを、また正極の成型性を高めるステンレス性メッシュは実施例41中のリチウム電池と同様のものを用い、1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）と極性ゴムのアクリロニトリルブタジエンゴム〔JSR製、商品名：N250S、結合アクリロニトリル量20%〕およびエチレンブタジエンゴム〔昭電デュボン社製、商品名：VAMAC G〕の三成分の組成比を変えた高分子組成物を用いてリチウム電池を構成した。このように構成したリチウム電池を-20℃下の恒温槽中に12時間放置した後、300 μ Aの電流値で2.5~4.2Vの電圧範囲で低温下充放電試験を10サイクル行った。10サイクル放電終了後、恒温槽温度を100℃まで昇温した後、300 μ Aの電流値で2.5~4.2Vの電圧範囲で高温下充放電試験を10サイクル行った。その結果得られた1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）と極性ゴムのアクリロニトリルブタジエンゴムおよびエチレンアクリルゴムの三成分の組成比と、電池の低温時10サイクル目および高

温時10サイクル目における放電容量を表1に示す。1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）と極性ゴムのアクリロニトリルブタジエンゴムおよびエチレンアクリルゴムの組成比が90:10のリチウム電池では10サイクル後も14mAhの放電容量が得られた。それに対してアクリロニトリルブタジエンゴムを含まない1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）を用いたリチウム電池の10サイクル後の放電容量は11mAhであった。

【0082】

【表10】

温時10サイクル目における放電容量を表1に示す。1,2-ポリブタジエン共重合体（R-3）と極性ゴムのアクリロニトリルブタジエンゴムおよびエチレンアクリルゴムの組成比が80:10:10のリチウム電池では低温時10サイクル後、および高温時10サイクル後ともに放電容量の低下はほとんど観察されず12mAhの放電容量が得られた。それに対してエチレンアクリルゴムを含まない組成比が80:20:0の電池では、低温時10サイクル後の放電容量の低下はほとんど観察されないが、高温10サイクル後の放電容量が低下し10mAhであった。一方、アクリロニトリルブタジエンゴムを含まない組成比が80:0:20の電池では、低温時10サイクル後に放電容量は低下するが、高温時10サイクル後は低下せず10mAhの放電容量が得られた。以上のように、実施例42~44から、本発明によると、低温時および高温時においても電池内部のイオン伝導を大きく阻害することなく、優れた電池特性が得られることがわかった。

【0084】

【表11】

1,2-ポリブタジエン		極性ゴム		極性ゴム		低温 -20℃	高温 100℃
種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量		
R-3	100	-	0	-	0	10.3	7.6
R-3	90	N250S	20	VAMAC G	0	12.1	10
R-3	80	N250S	15	VAMAC G	5	12.1	11
R-3	80	N250S	10	VAMAC G	10	12.1	12
R-3	80	N250S	5	VAMAC G	15	11.2	11
R-3	80	N250S	0	VAMAC G	20	10.1	10

(23)

特開 2000-123874

43

【0085】《実施例 45》本実施例では、実施例 13 で得たプロトン伝導性固体電解質を用い、全固体電気化学素子としてエレクトロクロミック表示素子を構成した例について説を行う。エレクトロクロミック表示素子の表示極には酸化タングステン (WO_3) 薄膜を用いた。図 11 に示すように、透明電極として ITO 層 26 をスパッタ蒸着法により表面に形成したガラス基板 27 上に、酸化タングステン薄膜 28 を電子ビーム蒸着法により形成した。また、対極には以下の方法で得たプロトンをドーブした酸化タングステン (WO_3) 薄膜を用いた。まず、上記の表示極と同様に ITO 電極を形成したガラス基板上に酸化タングステン薄膜を形成した。このガラス基板を塩化白金酸 (H_2PtCl_6) 水溶液中に浸漬し、水素気流中で乾燥させることにより、酸化タングステンをタングステンブロンズ (H_xWO_3) とした。エレクトロクロミック表示素子の電解質層は以下の方法で形成した。まず、実施例 13 で得たリン酸をドーブしたシリカゲルに、(R-1) のトルエン溶液を加えた。さらに、この電解質層は、エレクトロクロミック表示素子の反射板も兼ねるため、白色に着色させるために、アルミナ粉末をシリカゲルに対して重量比で 5% の割合で加えた。この混合物をスラリー状となるまで混練し、ドクターブレード法により先に得た表示極の表面に $50\mu\text{m}$ の厚さに塗布し電解質層とした。このようにして得た電解質層を表面に形成した表示極に、先に得た対極を電解質層を覆うようにかぶせ、さらに減圧下で溶媒を揮発させた。その断面図を図 12 に示す。さらに、端面を紫外線硬化樹脂 29 で接着封止し、エレクトロクロミック表示素子を得た。ただし、図 12 中において 30 は表示極、31 は対極、32 は電解質層であり、33、34 はリード端子である。このようにして得たエレクトロクロミック表示素子に対極に対して表示極に -1V の電圧を 2 秒間印加し表示極を着色し、その後 $+1\text{V}$ の電圧を 2 秒間印加し消色する作動サイクル試験を行った。その結果、10000 サイクル経過後も性能の低下がなく発色・消色を行うことができた。以上のように本発明によると、作動サイクル特性に優れたエレクトロクロミック表示素子が得られることがわかった。以上の実施例においては、リチウムイオン伝導性無機固体電解質として、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{SiS}_2$ 、 $0.01\text{Li}_2\text{PO}_4-0.63\text{Li}_2\text{S}-0.36\text{SiS}_2$ 、 $0.5\text{Li}_2\text{S}-0.5\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $0.6\text{Li}_2\text{S}-0.4\text{B}_2\text{S}_3$ などのリチウムイオン伝導性非晶質固体電解質について説明したが、これらの固体電解質の各成分比の異なったもの、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ など実施例では説明しなかった他の硫化物を含むもの、 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ など他のハロゲン化リチウムを含むもの、また $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 P_2S_5 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ などの擬 4 元素のものなど、あるいは Li 、 Na 、 Li 、 Sc 、 Ti 、 P (PO_4)、 Li 、 La 、 TiO_2 などの実施例では説明しなかった他の結晶質のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明はリチウ

44

ムイオン伝導性固体電解質として、これら実施例で説明したものに限定されるものではない。また、本発明の実施例においては、リチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物あるいはフッ化黒鉛などについて説明を行ったが、その他酸化銅あるいは硫化鉄などの実施例では説明を行わなかった他のリチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明はリチウムイオン伝導性を有する電解質中で電気化学的酸化還元反応を示す物質として、これら実施例で説明を行ったものに限定されるものではない。また、本発明の実施例においては、リチウムイオン伝導性の電解質として、PC と DME の混合溶媒に LiPF_6 を溶解した電解質あるいは PC と DME の混合溶媒に LiClO_4 を溶解した電解質を用いたリチウム電池について説明を行ったが、その他 LiBF_4 などの実施例では説明しなかった支持塩を用いたもの、あるいはエチレンカーボネートなどの実施例では説明しなかった溶媒を用いた電解質を用いた場合も、同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は、電解質としてこれら実施例で説明したものを用いたリチウム電池に限定されるものではない。また、本発明の実施例においては、電子絶縁性構造体として、ポリエチレンメッシュ、ガラス繊維メッシュを用いたものについての説明したが、その他の材質、例えばポリプロピレン、ポリエステル、セルロースなどのメッシュ、さらにはメッシュではなくこれらの不織布を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は電子絶縁性構造体として、ポリエチレンメッシュ、ガラス繊維メッシュに限定されるものではない。また、本発明の実施例においては、電子伝導性の構造体として、ステンレス鋼メッシュを用いたものについての説明を行ったが、その他の材質、例えばチタンなどのメッシュ、さらにはメッシュではなくこれらの不織布を用いても同様の効果が得られることもいうまでもなく、本発明は構造体として、これら実施例で説明を行ったものに限定されるものではない。

【0086】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、高いイオン伝導性と高い加工性を兼ね備えた固体電解質成型体、あるいは高い電極活性を持つ電極成型体を得ることができ、さらにこれら固体電解質成型体、電極成型体を用いることで、優れた作動特性を示す電気化学素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例における電極成型体の電気化学特性の評価装置の概念図である。

【図 2】本発明の一実施例ならびに一比較例における電極成型体の、交流インピーダンススペクトルである。

(24)

特開 2000-123874

45

46

【図3】本発明の一実施例における電極成型体の電気化学特性の評価装置の概念図である。

【図4】本発明の一実施例ならびに一比較例における電極成型体の、交流インピーダンススペクトルである。

【図5】本発明の一実施例におけるリチウム電池の断面図である。

【図6】本発明の一実施例ならびに一比較例におけるリチウム電池の充放電サイクル特性を示した図である。

【図7】本発明の一実施例における全固体リチウム電池の断面図である。

【図8】本発明の一実施例ならびに一比較例における全固体リチウム電池の充放電サイクル特性を示した図である。

【図9】本発明の一実施例ならびに一比較例における全固体リチウム電池の充放電サイクル特性を示した図である。

【図10】本発明の一実施例ならびに一比較例における全固体リチウム電池の充放電サイクル特性を示した図である。

【図11】本発明の一実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の表示極の断面図である。

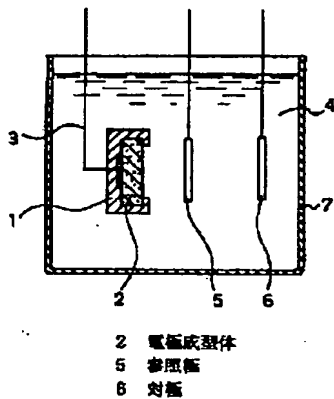
【図12】本発明の一実施例におけるエレクトロクロミック表示素子の断面図である。

【符号の説明】

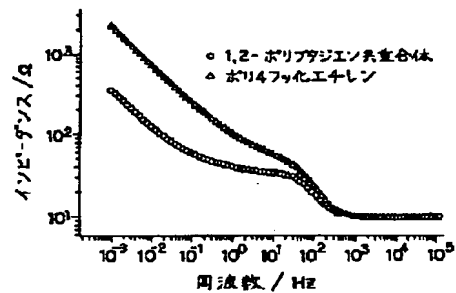
- 1 試料ホルダー
- 2 電極成型体
- 3 リード端子
- 4 電解質
- 5 参照極

- 6 対極
- 7 試料ホルダー
- 8 電極成型体
- 9 リード端子
- 10 リード端子
- 11 対極
- 12 リチウムイオン伝導性固体電解質
- 13 正極成型体
- 14 負極成型体
- 15 セパレータ
- 16 電池ケース
- 17 電解質
- 18 ガasket
- 19 電池蓋
- 20 正極
- 21 リチウムイオン伝導性固体電解質
- 22 負極
- 23 電池ケース
- 24 ガasket
- 25 蓋
- 26 ITO層
- 27 ガラス基板
- 28 酸化タンタムステン薄膜
- 29 紫外線硬化樹脂
- 30 表示極
- 31 対極
- 32 電解質層
- 33、34 リード端子

【図1】



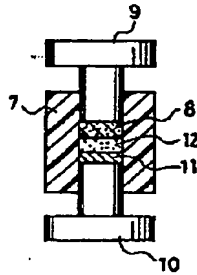
【図2】



(25)

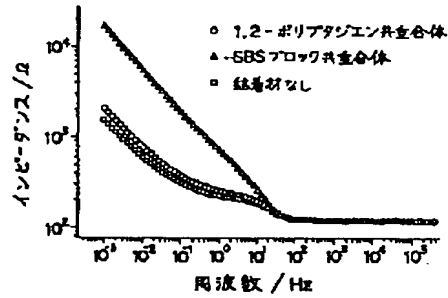
特開 2000-123874

【図3】

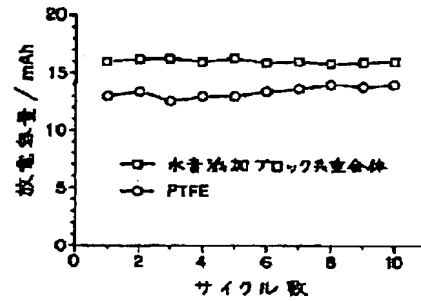


- 8 電極成型体
- 11 対極
- 12 リチウムイオン伝導性固体電解質

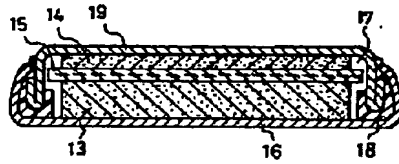
【図4】



【図6】

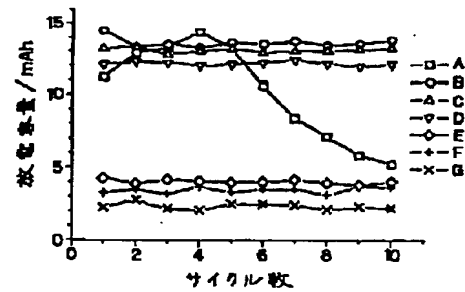


【図5】

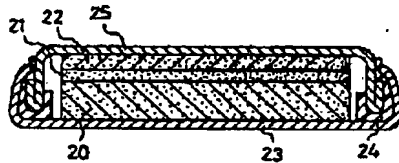


- 13 正極成型体
- 14 負極成型体
- 15 セパレータ
- 16 電池ケース
- 18 ガasket
- 19 電池量

【図8】



【図7】

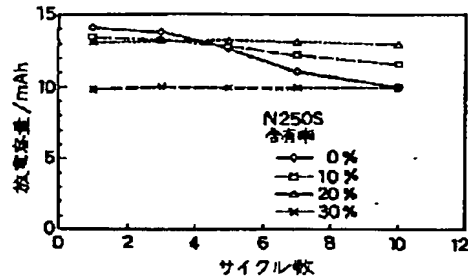


- 20 正極
- 21 リチウムイオン伝導性固体電解質
- 22 負極
- 23 電池ケース
- 25 量

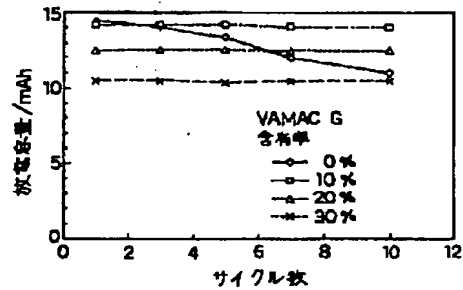
(26)

特開2000-123874

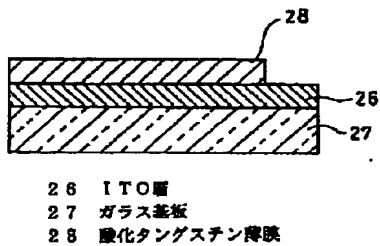
【図9】



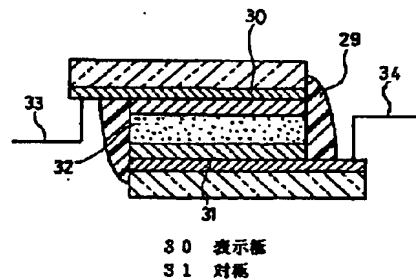
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 岩本 和也
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 竹内 安正
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 安田 直史
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 真坂 房澄
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
Fターム(参考) 5G301 AA08 AA21 AA30 AB01 AD10
5H024 AA12 CC03 FP23 HH00 HH01
5H029 AJ14 AK03 AL07 AM16 BJ03
HJ00 HJ01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-123874

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01B 1/06

H01M 6/18

(21)Application number : 10-295844

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
JSR CORP

(22)Date of filing : 16.10.1998

(72)Inventor : TAKADA KAZUNORI
IWAMOTO KAZUYA
KONDO SHIGEO
TAKEUCHI YASUMASA
YASUDA TADASHI
MASAKA FUSAZUMI

(54) SOLID ELECTROLYTE MOLDING BODY, ELECTRODE MOLDING BODY, AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte molding body with high ion conductivity, high electrochemical characteristics, high flexibility, and high working capability, provide an electrode molding body with high molding capability and high working capability for constituting an electrochemical element showing high operating characteristics, and provide the electrochemical element capable of stably operating.

SOLUTION: A polymer composition comprising 50-100 pts.wt. 1,2- polybutadiene whose 1,2-vinyl bonding amount is 70% or more and degree of crystallinity is 5-50%, and 0-50 wt.% polar rubber is contained as a binder in a solid electrolyte molding body and an electrode molding body, and at least one of them is contained in an electrochemical element as also the binder. The solid electrolyte molding body having high ion conductivity and high working capability or an electrode molding body having high electrode activity can be obtained, and by using the solid electrolyte molding body and the electrode molding body, an electrochemical element showing high operation characteristics can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-123874

(43)Date of publication of application : 28.04.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01B 1/06

H01M 6/18

(21)Application number : 10-295844

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD
JSR CORP

(22)Date of filing : 16.10.1998

(72)Inventor : TAKADA KAZUNORI
IWAMOTO KAZUYA
KONDO SHIGEO
TAKEUCHI YASUMASA
YASUDA TADASHI
MASAKA FUSAZUMI

(54) SOLID ELECTROLYTE MOLDING BODY, ELECTRODE MOLDING BODY, AND
ELECTROCHEMICAL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte molding body with high ion conductivity, high electrochemical characteristics, high flexibility, and high working capability, provide an electrode molding body with high molding capability and high working capability for constituting an electrochemical element showing high oper

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.